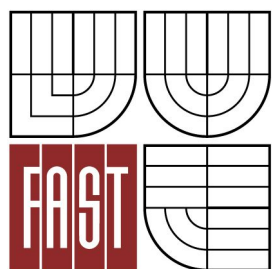




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

VLIV CENOSFÉR NA VLASTNOSTI LEHČENÉHO ŠAMOTU

THE EFFECT OF MICROSPHERES ON THE PROPERTIES OF INSULATING CHAMOTTE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JANA MAJEROVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. RADOMÍR SOKOLÁŘ, Ph.D.

BRNO 2016



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	B3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Bakalářský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607R020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	Jana Majerová
Název	Vliv cenosfér na vlastnosti lehčeného šamotu
Vedoucí bakalářské práce	doc. Ing. Radomír Sokolář, Ph.D.
Datum zadání bakalářské práce	30. 11. 2015
Datum odevzdání bakalářské práce	27. 5. 2016
V Brně dne 30. 11. 2015	

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Vedoucí ústavu

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Děkan Fakulty stavební VUT

Podklady a literatura

- [1] Hanykýř, V., Kutzendorfer, J. Technologie keramiky. Vega 2001
- [2] Tomšů, F., Palčo, Š. Žárovzdorné materiály IV. Netvarové žárovzdorné materiály. ČSVTS - Silikátová společnost ČR, 2009
- [3] Kutzendorfer, J., Tomšů, F. Žárovzdorné materiály I. Základní pojmy, rodění, vlastnosti. ČSVTS - Silikátová společnost ČR, 2008.

Zásady pro vypracování

Cenosféry jsou v současné době nezbytnou složkou surovinové směsi pro výrobu kvalitních tepelně izolačních žáromateriálů s nízkou objemovou hmotností, jako jsou například sendvičové šamotové tvarovky. Na trhu v ČR se v současné době vyskytuje několik zahraničních zdrojů této suroviny. Ačkoli cenové rozpětí nabízených cenosfér není široké, odlišují se výrazně svou kvalitou. Je proto nezbytné zabývat se vlivem jednotlivých dodávaných značek cenosfér na vlastnosti tepelně izolačních žáromateriálů.

Cíle bakalářské práce je možno formulovat v následujících bodech:

- zpracovat souhrn deklarovaných (katalogových) vlastností cenosfér (mj. distribuce velikosti zrn, sypaná hmotnost, ztráta žíháním, chemická analýza), které jsou k dispozici v ČR,
- zpracovat rešerši v oblasti možností lehčení šamotu nevyhořívajícími lehčivky s důrazem na využití cenosfér, resp. elektrárenského popílku,
- v rámci experimentální části práce posoudit vliv vybraných druhů cenosfér s extrémními parametry na vlastnosti za sucha lisovaného šamotu (objemová hmotnost, součinitel tepelné vodivosti, délkové změny pálením, klasifikační teplota, pevnost, mikrostruktura).

Doporučený rozsah práce cca 40 stran.

Struktura bakalářské/diplomové práce

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).
- 3.

.....
doc. Ing. Radomír Sokolář, Ph.D.
Vedoucí bakalářské práce

Abstrakt

Bakalárska práca je zameraná na vplyv rôznych druhov použitých cenosfér na vlastnosti ľahčeného šamotu. V teoretickej časti sú zhrnuté teoretické poznatky o šamote a cenosférach dostupných na tuzemskom trhu. Praktická časť je zameraná na porovnanie rôznych druhov cenosfér a ich vplyv na vybrané vlastnosti tepelne izolačného šamotu.

Kľúčové slová

Cenosféry, ľahčený šamot, objemová hmotnosť, tepelná vodivosť, mikroštruktúra

Abstract

The bachelor's thesis is focused on the influence of different kind of microspheres on properties of insulating chamotte. The theoretical part resumes the knowledge about chamotte and microspheres, which are available on domestic market. The practical part is focused on comparing different kinds of microspheres and their influence on chosen properties of insulating chamotte.

Keywords

Microspheres, insulating chamotte, bulk density, heat conductivity, microstructure

Bibliografická citace VŠKP

Jana Majerová *Vliv cenosfér na vlastnosti lehčeného šamotu*. Brno, 2016. 49 s.
Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav
technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce doc. Ing. Radomír Sokolář,
Ph.D.

Vyhlásenie:

Vyhlasujem, že som bakalársku prácu spracovala samostatne a že som uviedla všetky použité informačné zdroje.

V Brne dňa 27. 5. 2016

.....
podpis autora
Jana Majerová

PodĎakovanie

Ďakujem svojmu vedúcemu doc. Ing. Radomíru Sokolárovi, Ph.D. za jeho cenné rady a pomoc pri spracovaní bakalárskej práce.

V Brne dňa 27. 5. 2016

.....

Podpis autora

OBSAH

1. ÚVOD	10
2. TEORETICKÁ ČASŤ	11
2.1. Žiaruvzdorné materiály - rozdelenie	11
2.1.1. Žiaruvzdorné materiály tvarové	11
2.1.2. Hlinitokremičité výrobky	11
2.1.2.1. Zásadité výrobky obsahujúce menej než 7 % zvyškového uhlíka.....	12
2.1.2.2. Zásadité výrobky obsahujúce 7 % až 50 % zvyškového uhlíka	12
2.1.2.3. Špeciálne výrobky.....	12
2.1.3. Žiaruvzdorné materiály netvarové	13
2.2. Hlinitokremičité žiaruvzdorné materiály	13
2.2.1. Šamot.....	15
2.2.1.1. Suroviny na výrobu šamotu.....	15
2.2.1.1.1. OSTRIVO	15
2.2.1.1.2. SPOJIVO	15
2.2.1.1.3. PRÍSADY	16
2.2.1.2. Technologický postup výroby.....	16
2.2.1.2.1. PRÍPRAVA SUROVINOVEJ ZMESI.....	17
2.2.1.2.2. VYTVÁRANIE	17
2.2.1.2.3. SUŠENIE	18
2.2.1.2.4. VÝPAL.....	18
2.2.1.3. Vlastnosti	18
2.3. Izolačné žiaruvzdorné materiály.....	20
2.3.1. Tvarové izolačné žiaruvzdorné materiály.....	20
2.3.2. Netvarové izolačné žiaruvzdorné materiály	21
2.3.3. Vlastnosti sledované u izolačných žiaruvzdorných materiáloch	23
2.3.3.1. Objemová hmotnosť	23
2.3.3.2. Pevnosť v tlaku	23
2.3.3.3. Súčiniteľ tepelnej vodivosti λ	23
2.3.3.4. Koeficient teplotnej rozťažnosti	24
2.3.3.5. Odolnosť proti náhlym zmenám teploty	24
2.4. Cenoféry.....	25
2.4.1. Vznik cenofér	25
2.4.2. Získavanie cenofér z popolčeka	26
2.4.3. Vlastnosti cenofér	26

2.4.4. Využitie cenosfér	26
2.4.4.1. Keramická výroba	26
2.4.4.2. Stavebníctvo	26
2.4.4.3. Automobilový priemysel	27
2.4.4.4. Zbrojársky priemysel	27
2.4.4.5. Výroba plastov.....	27
2.4.4.6. Iné oblasti	27
2.4.4.7. Potreby pre rekreáciu.....	27
2.4.5. Cenosféry dodávané na český trh a ich vlastnosti.....	27
2.4.5.1. Distribúcia veľkosti zrn	27
2.4.5.2. Fyzikálne vlastnosti.....	29
2.4.5.3. Chemická analýza	29
3. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	34
3.1. Výber vstupných surovín	35
3.1.1. Íl B1.....	35
3.1.2. Cenosféry.....	35
3.2. Návrh receptúry	35
3.3. Príprava surovinovej zmesi.....	35
3.4. Príprava skúšobných vzoriek	36
3.5. Skúšky na vzorkách.....	36
3.5.1. Objemová hmotnosť.....	36
3.5.2. Súčiniteľ tepelnej vodivosti	36
3.5.3. Dĺžkové zmeny pálením.....	36
3.5.4. Mikroštruktúra	37
3.6. Vyhodnotenie výsledkov	37
3.7. Diskusia výsledkov	41
4. ZÁVER.....	43
ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY	45
ZOZNAM OBRÁZKOV, GRAFOV A TABULIEK.....	47
ZOZNAM SKRATIEK A SYMBOLOV	49

1. ÚVOD

V snahe šetriť energie a vyrábať materiály s čo najlepšimi tepelnoizolačnými vlastnosťami sa čoraz častejšie siahajú po ľahčive, ktorým sú cenoféry. Cenoféry sú súčasťou vysokoteplotných popolčiek, ktoré vznikajú spaľovaním uhlia v tepelných elektrárnach. Sú to duté sférické častice založené na systéme $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ s priemerom 10 – 500 μm a hrúbkou steny 0,2 – 3 μm . Z popolčeka sa získavajú najčastejšie plavením. Tuzemské popolčky sú chudobné na cenoféry, preto sa cenoféry do Českej republiky dovážajú z rôznych krajín, najčastejšie z Rakúska a Ukrajiny. Cenoféry našli svoje využitie v rôznych priemyselných odvetviach, od výroby plastov, cez zbrojársky priemysel až po stavebníctvo. V keramike sa používajú ako ľahčivo pri výrobe tepelnoizolačných žiaruvzdorných výrobkov, ktoré sa používajú ako izolácia tepelných agregátov. Použitím cenofér vzniká v hmote veľké množstvo mikroskopických pórov, ktoré výrazne znižujú hodnoty objemovej hmotnosti a súčiniteľa tepelnej vodivosti. S tým však súvisí aj znižovanie pevnosti črepu, preto často nie je možné použiť tieto výrobky ako konštrukčné, ale len ako izolačné. Cenoféry je možné použiť do tvarových, ale aj netvarových izolačných šamotov. Najnovšie výskumy smerujú k výrobe a použitiu materiálu, ktorého základom sú cenoféry a spojivom sú fosforečnany.

2. TEORETICKÁ ČASŤ

2.1. Žiaruvzdorné materiály - rozdelenie

Žiaruvzdorné materiály sú nenahraditeľné najmä v tých oblastiach priemyslu, v ktorých prebiehajú technologické procesy pri vysokých teplotách. Svoje použitie našli hlavne v tepelných agregátoch pre výrobu oceli, cementu, vápna, keramických tvarových výrobkov, koksárenských batérií a keramických páliacich pomôcok.

Žiaruvzdorné materiály sú definované ako materiály, ktoré sú schopné odolávať teplotám vyšším ako 1500 °C – ich žiaruvzdornosť je rovná alebo vyššia ako žiaromerka 150. Okrem teplotných kritérií existujú na žiaruvzdorné materiály ďalšie požiadavky, a to hlavne schopnosť odolávať mechanickým vplyvom, chemickému namáhaniu a schopnosť odolávať náhlým teplotným zmenám. Žiaruvzdorné materiály sú tvorené hlavne oxidmi SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , Cr_2O_3 a CaO .

Podľa tvaru sa žiaruvzdorné výrobky dajú rozdeliť na tvarové a netvarové a každá z uvedených skupín sa dá ďalej rozdeliť na výrobky hutné a izolačné.

2.1.1. Žiaruvzdorné materiály tvarové

Norma ČSN EN ISO 10081 časť 1 až 4 rozdeľuje žiaruvzdorné tvarové výrobky do skupín:

- Hlinitokremičité výrobky
- Zásadité výrobky obsahujúce menej než 7 % zvyškového uhlíka
- Zásadité výrobky obsahujúce 7 % až 50 % zvyškového uhlíka
- Špeciálne výrobky

2.1.2. Hlinitokremičité výrobky

Podľa druhu výrobku delí norma ČSN EN ISO 10081 – 1 [1] hlinitokremičité výrobky na:

- vysokohlinité (HA – high alumina)
- šamotové (FC - fireclay)
- kyslé šamotové (LF – low alumina fireclay)
- kremičité (SS - siliceous)
- dinasové (SL - silica)

2.1.2.1. Zásadité výrobky obsahující méně než 7 % zvyškového uhlíka

Podle druhu výrobku dělí norma ČSN EN ISO 10081 – 2 [2] zásadité výrobky obsahující méně než 7 % zvyškového uhlíka na:

- magneziové (M - magnesia)
- magnezio-vápenné (ML – magnesia lime)
- magnezio-dolomiové (MD – magnesia doloma)
- dolomiové (D - doloma)
- vápenné (L - lime)
- magnezio-spinelové (MSp – magnesia spinel)
- forsteritové (F - forsterite)
- magnezio-chromité (MCr – magnesia chromite)
- chromité (Cr - chromite)
- magnezio-zirkoničité (MZ – magnesia zirconia)
- magnezio-zirkoničito-kremičité (MZS – magnesia-zirconia-silica)

2.1.2.2. Zásadité výrobky obsahující 7 % až 50 % zvyškového uhlíka

Podle druhu výrobku dělí norma ČSN EN ISO 10081 – 3 [3] zásadité výrobky obsahující 7 % až 50 % zvyškového uhlíka na:

- magnezio-uhlíkové (MC – magnesia carbon)
- magnezio-dolomio-uhlíkové (MDC – magnesia doloma carbon)
- dolomio-uhlíkové (DC – doloma carbon)

2.1.2.3. Speciální výrobky

Podle druhu výrobku dělí norma ČSN EN ISO 10081 – 4 [4] speciální výrobky:

- z oxidu hlinitého a chromitého (ACr – alumina-chromic oxide)
- z oxidu chromitého (Cr – chromic oxide)
- hlinito-chromito-zirkoničito-kremičité (ACrZS – alumina-chromic oxide-zirconia-silica)
- zirkoničité (Z - zirconia)
- zirkoničito-kremičité (ZS – zirconia-silica)
- hlinito-zirkoničito-kremičité (AZS – alumina-zirconia-silica)
- hlinito-uhlíkové (AC – alumina-carbon)

- hlinito-siliciumkarbido-uhlíkové (ASC – alumina-silicon carbide-carbon)
- siliciumkarbidové (SiC – silicon carbide)
- uhlíkové (C)

2.1.3. Žiaruvzdorné materiály netvarové

Pod pojmom netvarové žiaruvzdorné materiály sa rozumejú zmesi, obsahujúce kamenivo a spojivo, ktoré je možné použiť buď v dodanom stave, alebo po pridaní jednej či viacerých vhodných kvapalín. Norma ČSN EN 1402 – 1 [5] delí netvarové žiaruvzdorné materiály podľa spôsobu aplikácie na:

- žiarobetóny
- žiaruvzdorné torkretovacie materiály
- žiaruvzdorné tvarovateľné zmesi
- žiaruvzdorné malty
- iné netvarové žiaruvzdorné výrobky

Podľa chemického zloženia a základných surovín sa dajú netvarové žiaruvzdorné materiály rozdeliť na:

- hlinitokremičité výrobky – obsahujú hlinitokremičité kamenivo, ktorým môže byť kremeň, šamot, prírodné aj syntetické vysokohlinité suroviny, korund,
- bazické výrobky – základnou surovinou je slinutá alebo tavená manézia, slinutá dolomia, chrómová ruda alebo spinely,
- špeciálne výrobky – obsahujú ďalšie oxidové, alebo neoxidové kamenivá, najčastejšie karbid kremíku, kremičitan a oxid zirkoničitý,
- výrobky obsahujúce uhlík – obsahujú minimálne 1 % uhlíku, ktorý môže byť buď v pevnej forme (uhlík, grafit) alebo ako kvapalina (živice).

Rovnako ako u tvarových žiaruvzdorných materiálov, aj netvarové žiaruvzdorné materiály sa podľa hutnosti delia na hutné a izolačné.

2.2. Hlinitokremičité žiaruvzdorné materiály

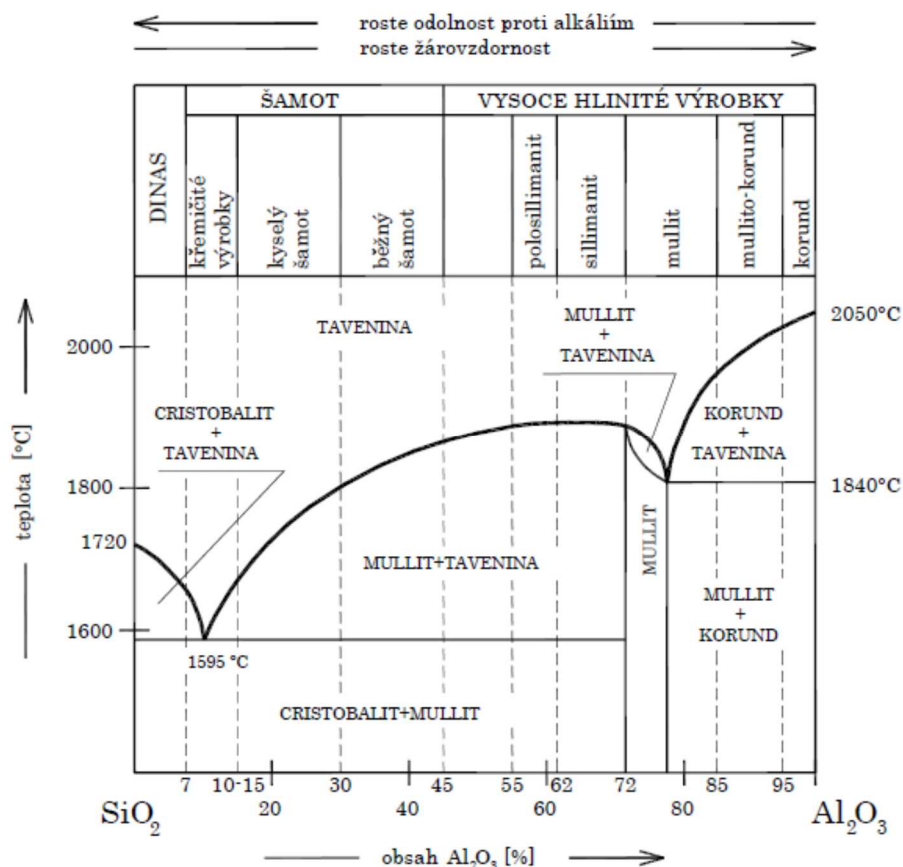
Ako už samotný názov napovedá, hlavnými zložkami hlinitokremičitých žiaruvzdorných materiálov sú oxid hlinitý Al_2O_3 a oxid kremičitý SiO_2 . Okrem týchto dvoch hlavných oxidov obsahujú aj tzv. sprievodné oxidy, ktorými sú Fe_2O_3 , CaO ,

K_2O , Na_2O , TiO_2 a ďalšie. Sprievodné oxidy znižujú teplotu použitia žiaruvzdorných výrobkov.

Hlinitokremičité žiaruvzdorné materiály sa podľa obsahu Al_2O_3 a SiO_2 vo výrobkoch delia na:

- Dinasové výrobky – obsahujú viac ako 93 % SiO_2
- Šamotové výrobky – obsahujú menej ako 93 % SiO_2 a zároveň menej ako 45 % Al_2O_3
- Vysoko hlinité výrobky – obsahujú viac ako 45 % Al_2O_3

Žiarové vlastnosti hlinitokremičitých výrobkov možno posúdiť z fázového diagramu sústavy $SiO_2 - Al_2O_3$ (obr. 1). Jedinou hlinitokremičitou zlúčeninou stálou pri vysokých teplotách je mullit – zvyčajne vyjadrovaný vzorcom $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ [6]. Mullit je chemicky veľmi stabilná zlúčenina a má pomerne vysoký bod tavenia. Ďalšími významnými vlastnosťami mullitu sú hlavne jeho nízka teplotná rozťažnosť, vysoká pevnosť a vysoký modul pružnosti. Mullit zvyšuje chemickú odolnosť keramických výrobkov a je nerozpustný vo väčšine kyselín. Tvorba typických ihlicovitých kryštálov mullitu začína od teploty 1300 °C. [7]



Obr. 1: Fázový diagram $SiO_2 - Al_2O_3$ [7]

2.2.1. Šamot

Šamotom sa označujú hlinitokremičité žiaruvzdorné materiály, ktoré obsahujú menej ako 93 % SiO_2 a zároveň menej ako 45 % Al_2O_3 . Najrozšírenejšou skupinou žiaruvzdorných výrobkov sú práve šamotové výrobky.

2.2.1.1. Suroviny na výrobu šamotu

Suroviny na výrobu šamotu sú väčšinou prírodného pôvodu, pred spracovaním môžu prejsť úpravou, ako napríklad plavením, pálením a odležaním.

2.2.1.1.1. OSTRIVO

Ostrivo tvorí nosnú kostru výrobku, znižuje zmrštenie sušením a pálením a zvyšuje pevnosť výrobku. Ako ostrivo sa môžu použiť:

- pálené íly a lupky – ostrivo sa získava vypálením ílov a lupiek na teplotu vyššiu ako 1300 °C. Pri týchto teplotách vzniká mullit, podľa ktorého sa posudzuje kvalita šamotového ostriva. Šamotová hmota môže obsahovať až do 95 % ostriva, najčastejšie je to 50 – 80 %.
- šamotové zlomky – zlomky a výmety z vlastnej výroby. Je dôležité dôkladne oddeliť šamot od ostatných žiaruvzdorných materiálov a znečisťujúcich látok. Pre obmedzenie znečisťujúcich látok je vhodné vylúčiť jemné podiely šamotových úlomkov.
- kremičité piesky – vhodná a lacná surovina, obzvlášť vhodné sú piesky vznikajúce plavením kaolínu. Na piesky nie sú kladené žiadne špeciálne požiadavky. Požaduje sa len minimálne znečistenie piesku zlúčeninami železa.

2.2.1.1.2. SPOJIVO

Pridaním vody sa dá zo spojiva vytvoriť plastické cesto, ktoré po vyschnutí zachová svoj tvar a spevní sa pri výpale. Ako spojivo sa používajú:

- íly a lupky – íly sú jemnozrnné sedimentárne horniny, ktorých základnou zložkou sú vrstevnaté hlinitokremičitany, obsahujúce vo svojej štruktúre hydroxylové skupiny. Pôsobením horninotvorných tlakov sa niektoré íly spevnili a stali sa z nich lupky. Najznámejším ílovým minerálom je kaolinit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. z chemického zloženia ílových minerálov vyplýva, že najvyšší teoretický obsah Al_2O_3 je 46 %. Na výrobu šamotu sa používajú žiaruvzdorné íly, ktorých žiaruvzdornosť je minimálne 1580 °C. Požiadavky na žiaruvzdorné íly sú obsah Al_2O_3 , ktorý musí byť 15 – 45 % a maximálny obsah

Fe_2O_3 , ktorý má negatívny vplyv na žiaruvzdornosť. Najkvalitnejšie íly obsahujú menej ako 2 % Fe_2O_3 .

- kaolíny – tzv. plavené kaolíny, ktorých zloženie tvorí prakticky čistý kaolinit. Sú hrubozrnnejšie, a teda aj menej plastické ako íly, no obsahujú menej znečisťujúcich látok, ich farba je preto biela. Majú vysoký obsah Al_2O_3 a veľmi nízky obsah Fe_2O_3 . Kvôli svojej cene sa používajú len na výrobu veľmi kvalitných šamotových výrobkov, požadujúcich obsah Al_2O_3 42 – 45 %.

2.2.1.1.3. PRÍSADY

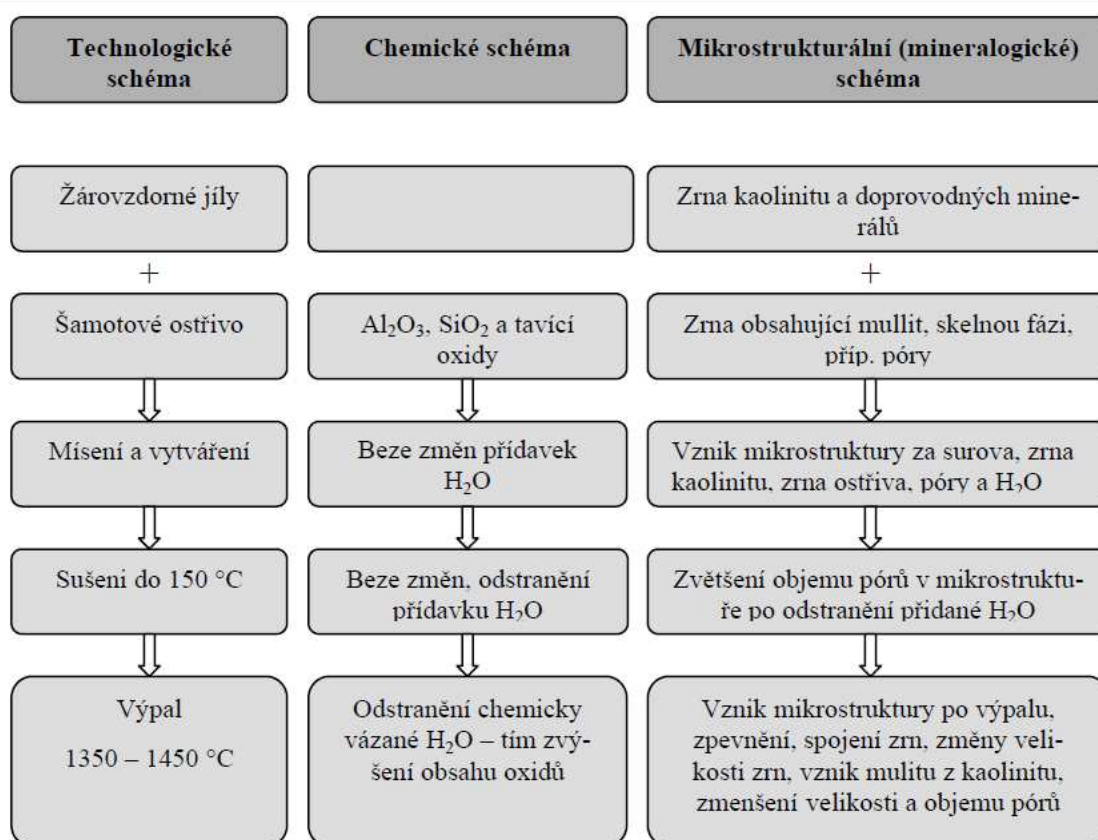
Medzi prísady patria tavidlá, lepidlá a ľahčivá.

- tavidlá – ich hlavnou funkciou je zlepšenie hutnosti a pevnosti črepu. Ich negatívnou vlastnosťou je, že znižujú odolnosť v žiare žiaruvzdorných výrobkov, preto sa používajú málo a v obmedzenom množstve.
- lepidlá – zvyšujú pevnosť hmôt v surovom stave, používajú sa vo veľmi malom množstve.
- ľahčivá – vnesením uzavretých pórov do črepu znižujú jeho objemovú hmotnosť, zvyšujú pórovitosť črepu a tým zlepšujú jeho tepelnoizolačné vlastnosti. Používajú sa pri výrobe ľahčených izolačných šamotových výrobkov.

[7]

2.2.1.2. Technologický postup výroby

Zjednodušená schéma výroby šamotových výrobkov z pohľadu technológie, chemického a mineralogického zloženia je zobrazená na obr. 2.



Obr. 2: Schéma výroby šamotu [7]

2.2.1.2.1. PŘÍPRAVA SUROVINOVEJ ZMESI

Príprava surovinovej zmesi pozostáva z naváženia jednotlivých surovín a ich homogenizovania a miešania s vodou až do dosiahnutia požadovanej konzistencie.

2.2.1.2.2. VYTVÁRANIE

U šamotových výrobkov sa používajú dva typy vytvárania:

- lisovanie z polosuchej zmesi – vlhkosť zmesi je 2 – 8 %. Vytváranie prebieha na hydraulickom lise a používajú sa kovové formy. Lisovanie má dva stupne: prvý stupeň je zalisovanie asi na 25 % konečného tlaku, potom sa tlak na chvíľku uvoľní a následne sa lisuje konečným tlakom. Lisuje sa tlakom 2 – 160 MPa. Hlavnou výhodou tohto spôsobu vytvárania je nízky obsah vody, a teda menšie zmrštenie sušením a pálením, z čoho vyplýva, že výlisky sú rozmerovo presné. Výrobná zmes môže obsahovať 60 – 95 % ostriva a 5 – 40 % spojiva. [8]
- vytváranie z plastického cesta – vlhkosť zmesi je 15 – 25 %. Vytváranie prebieha väčšinou na pásmovom skrutkovom lise, ďalšou možnosťou je ručná výroba do drevených foriem. Pri tomto spôsobe výroby nastáva väčšie

zmrštenie sušením a pálením, preto sa používa na obyčajné šamoty. Výhodou je možnosť výroby zložitejších tvarov. Výrobná zmes obsahuje 40 – 60 % ostriva a 60 – 40 % ílu. [8]

2.2.1.2.3. SUŠENIE

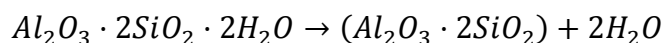
Pred výpalom je potrebné odstrániť vodu, ktorá bola pridaná do zmesi pred vytváraním. Výlisky z polosuchej zmesi obsahujú tak málo vody, že ich stačí uložiť na tunelové vozíky a dosušiť v tunelovej sušiarňi. Výlisky z plastického cesta majú príliš malú pevnosť a pomerne vysoký obsah vody. Preto je potrebné uložiť ich oddelene na drevené, alebo kovové podložky a vysušiť ich v komorových alebo tunelových sušiarňach.

2.2.1.2.4. VÝPAL

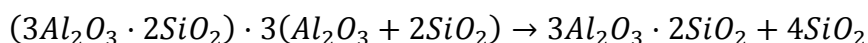
Výpal je najdôležitejším a energeticky najnáročnejším krokom pri keramickej výrobe. Výpal prebieha v tunelových, alebo vozokomorových peciach pri teplotách 900 – 1500 °C. Doba výpalu je od 40 do 120 hodín, v závislosti na druhu výrobku. [7]

Priebeh výpalu:

- 100 – 200 °C: vysušovanie ílu v dôsledku odparovania voľnej vody
- 300 °C: vyhárание organických látok
- 450 – 600 °C: rozklad kaolinitu a uvoľnenie chemicky viazanej vody



- 573 °C: premena β -kremeňa na α - kremeň a s tým spojené objemové zmeny, pre bežný šamot nemá táto premena väčší význam
- 900 – 1000 °C: z amorfnej zmesi kryštalizuje γ – Al_2O_3 (jedna z modifikácií Al_2O_3)
- 900 – 1200 °C: vznik mullitu



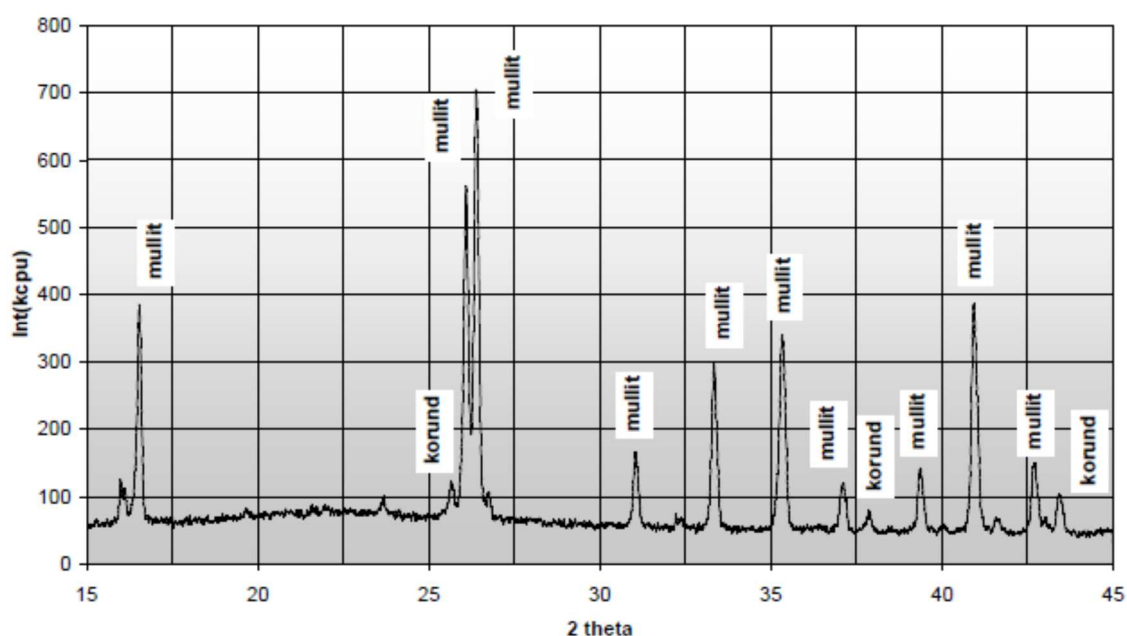
2.2.1.3. Vlastnosti

Vďaka veľkej prispôsobivosti šamotu existuje veľké množstvo šamotových výrobkov, od hutných až po izolačné.

Najbežnejším typom je obyčajný šamot s obsahom Al_2O_3 30 – 45 %. má nízku pevnosť a vysokú nasiakavosť, preto sa používa tam, kde nie je namáhanie oterom a nepôsobia tam taveniny.

Obsah Al_2O_3 v šamote s nízkym obsahom Al_2O_3 je 15 – 30 %. Jeho pomerne nízka pevnosť v tlaku, no nízka nasiakavosť ho predurčuje do prostredia, v ktorom pôsobí tavenina, ale nie je namáhané oterom. Používa sa ako výmurovka pecí na tavenie porcelánu.

Šamot so zvýšeným obsahom Al_2O_3 obsahuje viac ako 45 % Al_2O_3 a molový pomer SiO_2 ku Al_2O_3 je menší ako 2. Takýto šamot obsahuje veľa mullitu a má veľkú odolnosť proti deformáciám v žiare.



Obr. 3: Charakteristický röntgenogram šamotu [7]

Tab. 1: Porovnanie vlastností rôznych druhov šamotu [7]

	chemické složení		objemová hmotnosť	zdánlivá pórovitosť	pevnosť v tlaku	odolnosť proti deformácii v žáru
	Al_2O_3	Fe_2O_3				
	[%]	[%]				
obyčajný šamot	35-41	1,5-2,5	2000-2200	19-25	25-40	1350-1450
šamot s nízkym obsahem Al_2O_3	20-30	1-1,7	2000-2200	19-21	35-40	1250-1350
šamot se zvýšeným obsahem Al_2O_3	45-50	1-1,5	2200-2350	14-16	50-60	1450-1500
lehčený šamot	-	1,5-4	500-1200	>45	1,5-10	-

2.3. Izolačné žiaruvzdorné materiály

V dnešnej dobe je snaha minimalizovať tepelné straty. Pri tepelných agregátoch sa to dá dosiahnuť ľahčenými izolačnými žiaruvzdornými materiálmi. Tepelnoizolačné žiaruvzdorné výrobky majú pórovitosť vyššiu ako 45 %. Dobré tepelnoizolačné vlastnosti však idú ruka v ruke so zhoršenými mechanickými vlastnosťami. Z tohto dôvodu často nie je možné použiť izolačný materiál v celom agregáte, preto sa na nosné a pracovné vrstvy používajú hutné žiaruvzdorné materiály. Ďalšími vrstvami sú potom ľahčené žiaruvzdorné materiály.

2.3.1. Tvarové izolačné žiaruvzdorné materiály

Tvarové izolačné žiaruvzdorné materiály sú založené na systéme Al_2O_3 - SiO_2 , najčastejšie je to ľahčený šamot, ľahčený dinas a ľahčené vysokohlinité látky. Existujú rôzne spôsoby vyľahčenia hmoty:

- **pridaním vyháravých prímiesí**

Najčastejšie sa používajú drevené piliny, mleté uhlie, koks, antracit, drevené uhlie, naftový koks a ďalšie vyháravé látky. Tieto látky pri výpale vyhoria a zostanú po nich uzavreté póry, ktoré znižujú objemovú hmotnosť črepu a zvyšujú jeho pórovitosť. Spôsob vytvárania je najčastejšie z polosuhej zmesi lisovaním, alebo vytváraním z plastického cesta. U druhého menovaného spôsobu však dochádza k deformáciám výrobkov pri sušení. Problémom pri použití drevených pilín je ich veľká nasiakavosť a napúčanie. Vo výrobkoch, ktoré boli ľahčené pilinami, môže vďaka vlhkosti dochádzať k vzniku čierneho jadra. Dávky vyháravých prímiesí sa pohybujú od 15 do 50 %.

- **napenením vzduchom**

Do suspenzie sa pridávajú penotvorné a stabilizujúce prísady, ktoré spôsobia napenenie suspenzie. Takto pripravená suspenzia sa leje do foriem, výpalom sa vytvorené póry zafixujú. Výrobky sú však nepresné a je potrebné opracovať ich rezaním a brúsením.

- **vývinom plynných komponentov**

Surovinová zmes sa napení pri chemickej reakcii prítomných, alebo pridaných látok. Týmito reakciami môžu byť napríklad reakcie medzi karbonátmi a kyselinami za vzniku CO_2 , reakcie kovov s kyselinami, alebo zásadami za tvorby vodíku, oxidácie alebo rozklady v tavenine a mnohé ďalšie.

- **prídavkom prchavých látok**

Tento spôsob je podobný výrobe prídavkom vyháravých látok. Rozdiel je v tom, že prchavé prídavky sa za zvýšenej teploty odparia, alebo sublimujú. Najčastejšie používanou látkou je penový polystyrén, ďalej sa používajú parafín, naftalén a ďalšie. Pri výpale je potrebné používať asanačné zariadenie, v ktorom sa produkty rozkladu dodatočne spália.

- **prídavkom ľahčeného plniva**

Ľahčeným plnivom v tomto prípade môže byť expandovaný perlit, dutý guľôčkový korund, nadržovaný šamot a cenosféry. Spojivo je väčšinou íl.

- **kombináciou vyššie uvedených spôsobov**

2.3.2. Netvarové izolačné žiaruvzdorné materiály

Netvarové izolačné žiaruvzdorné materiály sa rozdeľujú na materiály na zhotovenie monolitických výmuroviek (žiaromonolity) a materiály na spojovanie tvarových stavív (malty a tmely). [6]

Žiaromonolity majú oproti klasickým tehlovým výmurovkám mnoho výhod, ale aj niekoľko nevýhod. Medzi výhody patrí hlavne rýchle a jednoduché zhotovenie a dobrá odolnosť voči náhlym teplotným zmenám. Oproti tvarovkám má žiaromonolit lepšie tepelnoizolačné vlastnosti, čo je zapríčinené aj tým, že žiaromonolit neobsahuje toľko špár ako výmurovka z tvaroviek. Nevýhodou je množstvo vody, ktoré sa musí odstrániť pri uvedení do prevádzky, ďalej je to pomerne vysoká pórovitosť a pokles pevnosti v stredných teplotách, keď sa poruší hydraulická väzba, no ešte nevznikne väzba keramická.

Kamenivo používané do izolačných žiarobetónov musí mať tepelnoizolačné schopnosti, ktoré sa dosiahnu vysokou pórovitosťou a z toho vyplývajúcou nízkou objemovou hmotnosťou a musí byť rozmerovo stále až do predpokladanej teploty použitia. Z hlinitokremičitých materiálov spĺňajú tieto podmienky len ľahčené šamotové kamenivo a vysokohlinité kamenivo. Z hľadiska pórovitosti je veľmi dôležitá veľkosť pórov. Účinnejšie sú materiály obsahujúce mikroskopické póry, ktoré sa vyrábajú špeciálne ako kamenivo do žiarobetónov. Problémom týchto kamenív je, že pri samotnej výrobe sú pálené na nižšie teploty ako sú teploty použitia žiarobetónu. Preto pri aplikácii a používaní žiarobetónu môže dochádzať

k dodatočnému zmršťovaniu kameniva. U kameniva pochádzajúceho z odpadu pri výrobe tepelne izolačných žiaruvzdorných tvarových výrobkov už k dodatočnému zmršťovaniu nedochádza. Toto kamenivo je však tvorené makroskopickými pórmí, čo zhoršuje jeho tepelne izolačné vlastnosti hlavne v oblasti vysokých teplôt, pretože tu dochádza k zvýšenému šíreniu tepla žiarením. Jednou z možností zlepšenia tepelne izolačných vlastností týchto žiarobetónov je použitie cenosfér.

Ako kamenivo do tepelne izolačných žiarobetónov sa používa guľôčkový korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Jedná sa o duté tenkostenné korundové guľôčky. Ich priemer je 0,2 – 4 mm. Toto kamenivo sa vyznačuje vysokou čistotou, obsahuje až 98 % Al_2O_3 a len 2 % znečisťujúcich látok, ktorými sú SiO_2 (1,5 %) a $\text{RO}+\text{R}_2\text{O}_3$ (0,5 %). Hodnota súčiniteľa tepelnej vodivosti λ pri 1000 °C voľne sypaného materiálu sa uvádza $0,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Použitím guľôčkového korundu je možné vyrobiť žiarobetón použiteľný až do teploty 1700 °C, no pri vyšších teplotách dochádza k zníženiu tepelne izolačných schopností žiarobetónu. Je to zapríčinené opäť makroskopickými pórmí, ktoré v žiarobetóne vytvára guľôčkový korund.

Kalciumhexaaluminát CA_6 je špeciálnym kamenivom pre výrobu žiaromonolitov. Kalciumhexaaluminát je materiál s mikroskopickými pórmí, ktorých priemer nie je väčší ako 6 μm a objemová hmotnosť je $0,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Kalciumhexaaluminát nie je tak čistý ako guľôčkový korund, obsahuje 92 % Al_2O_3 a 7,5 % CaO . Žiarobetóny obsahujúce kalciumhexaaluminát a hlinitanový cement majú výborné tepelne izolačné vlastnosti a sú použiteľné do teploty 1500 °C.

Ďalším používaným kamenivom je keramzit. Samotný keramzit nepatrí medzi žiaruvzdorné suroviny, no obsahuje zložky, ktoré pri teplotách 1200 – 1400 °C expandujú a vytvárajú pórovitú štruktúru. Keramzit sa používa hlavne v oblasti ľahkých stavebných hmôt. V žiarobetónoch je jeho použitie obmedzené len do teploty 1200 °C. Pri vyšších teplotách totižto vzniká tekutá fáza, ktorá má za následok objemové zmeny materiálu.

Expandovaný perlit má vďaka svojej nízkej objemovej hmotnosti výborné tepelnoizolačné vlastnosti. Je však krehký a pri spracovaní žiarobetónu sa môže drviť. Už pri teplote 1150 °C vzniká značné množstvo tekutej fázy, čo znemožňuje použitie expandovaného perlitu pri vyšších teplotách. Žiarobetón, do ktorého sa použije ako kamenivo iba expandovaný perlit, je rozmerovo stály len do teploty 800 °C, takýto výrobok sa teda nedá označiť za žiaruvzdorný.

Expandovaný vermikulit má podobnú funkciu ako expandovaný perlit. [9]

Ďalšou dôležitou súčasťou žiaromonolitu je spojivo, ktorým môže byť portlandský a hlinitanový cement, alebo kyselina fosforečná, sôl SiO_2 .

2.3.3. Vlastnosti sledované u izolačných žiaruvzdorných materiálov

Najdôležitejšími parametrami tepelnoizolačných žiaruvzdorných materiálov sú objemová hmotnosť a klasifikačná teplota. S objemovou hmotnosťou súvisia aj ďalšie vlastnosti, ako napríklad tepelná vodivosť a pevnosť v tlaku. Ďalšími sledovanými vlastnosťami môžu byť odolnosť proti náhlym zmenám teplôt, odolnosť proti obrusu a korózií, teplotná rozťažnosť a únosnosť v žiare.

2.3.3.1. Objemová hmotnosť

Všeobecne platí, že čím je vyššia objemová hmotnosť materiálu, tým vyšší je aj súčiniteľ tepelnej vodivosti. S rastúcou teplotou dochádza v materiáloch k objemovým zmenám, ktoré môžu byť spôsobené slinovaním črepu. Slinovaním dochádza k zmenšeniu objemu a zvýšeniu objemovej hmotnosti.

2.3.3.2. Pevnosť v tlaku

Pevnosť v tlaku izolačných žiaruvzdorných výrobkov je nižšia ako pevnosť v tlaku hutných výrobkov. Je to spôsobené nízkou objemovou hmotnosťou a s tým spojenou veľkou pórovitosťou. Existuje veľa vzťahov závislosti mechanickej pevnosti na pórovitosti. Všeobecne platí, že veľké póry majú na mechanickú pevnosť negatívnejší vplyv ako póry menších rozmerov.

2.3.3.3. Súčiniteľ tepelnej vodivosti λ

Súčiniteľ tepelnej vodivosti λ [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$] vyjadruje schopnosť materiálu viesť teplo a všeobecne platí, že jeho veľkosť závisí na teplote, objemovej hmotnosti, vlhkosti, chemickom a mineralogickom zložení tuhej fáze. V tepelnoizolačných materiáloch vystupujú tri druhy prenosu tepla. Je to vedenie tepla tuhou fázou, vedenie a prúdenie tepla v plynnej fáze a radiácia. Súčiniteľ tepelnej vodivosti rastie spolu so stúpajúcou teplotou materiálu. Nárast súčiniteľa tepelnej vodivosti je tým výraznejší, čím viac dochádza v materiáli k prenosu tepla žiarením. Prenos tepla žiarením závisí na veľkosti pórov. Čím väčší priemer pórov, tým väčší prenos tepla žiarením. Veľkosť pórov ovplyvňuje hodnotu súčiniteľa tepelnej vodivosti aj tým, že menšie póry kladú väčší odpor pri prestupe tepelného toku. Čo sa týka

mineralogického a fázového zloženia materiálu platí, že sklovitá fáza so zvyšujúcou sa teplotou zväčšuje hodnotu súčiniteľa tepelnej vodivosti. Naopak kryštalická fáza ho často znižuje.

2.3.3.4. Koeficient teplotnej rozťažnosti

Šamot má veľmi nízke hodnoty koeficientu teplotnej rozťažnosti.

2.3.3.5. Odolnosť proti náhlym zmenám teploty

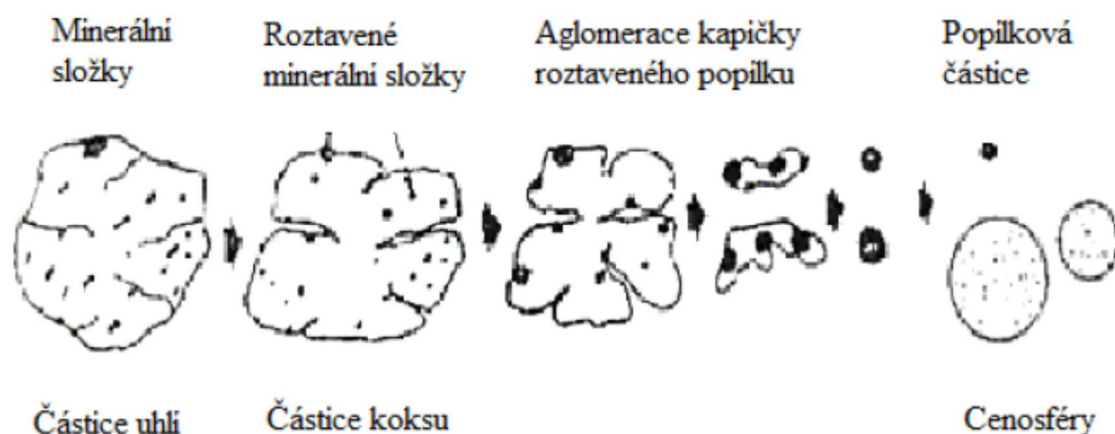
Odolnosť proti náhlym zmenám teploty je schopnosť materiálu odolávať vplyvom náhleho zahriatia a ochladenia. Táto schopnosť závisí na fyzikálnych vlastnostiach materiálu, na veľkosti a tvaru telesa a na podmienkach ohrevu a ochladenia. Všeobecne platí, že izolačné výrobky disponujú menšou schopnosťou odolávať náhlym zmenám teploty ako výrobky hutné. Odolnosť proti náhlym teplotným zmenám izolačných výrobkov klesá s rastúcou pórovitosťou a klesajúcou pevnosťou. Čím je zmena teploty rýchlejšia, tým horšia je odolnosť materiálu. Porušenie krehkých telies pri náhlych teplotných zmenách spôsobuje vznikajúce napätie, ktoré je väčšie ako pevnosť samotného materiálu. Toto napätie je ovplyvňované aj nehomogénnou mikroštruktúrou materiálu, prítomnosťou trhliniek a nerovnomerným rozložením teploty v telese pri zahrievaní a ochladzovaní.

2.4. Cenoféry

Mikrosféry sú sférické častice popolčeka vznikajúceho pri spaľovaní uhlia v tepelných elektrárňach. Sú založené na systéme $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Vznikajú vysokoteplotným spaľovaním uhlia pri teplotách od 1200 do 1500 °C. V tomto teplotnom intervale sa časť vsádzky vyskytuje vo forme taveniny a dochádza k úniku CO_2 a vodnej pary. V dôsledku chladnutia sa tavenina stáva natoľko viskóznou, že pri teplote okolo 1000 °C už plyny nie sú schopné unikať z taveniny a zostávajú uzavreté v časticiach veľkosti 10 – 500 μm . Existujú tri formy mikrosfér: duté častice – cenoféry, častice vyplnené ďalšími menšími cenosférami – plerosféry a plné častice – ich výskyt je skôr ojedinelý a sú to častice kovového Fe alebo Si.

2.4.1. Vznik cenosfér

Cenosféry vznikajú z vitricko-alumosilikátových sprievodných zložiek uhoľnej vsádzky pri spaľovaní v tepelných elektrárňach a môžu vznikať z čierneho aj hnedého uhlia. Cenoféry vznikajúce z hnedého uhlia sú často oválne a ich povrch nemusí byť tak hladký ako u cenosfér vznikajúcich z čierneho uhlia. Je to zapríčinené teplotou spaľovania. Čierne uhlie sa spaľuje vo výtavných ohniskách pri teplotách 1400 – 1500 °C. Pri týchto teplotách je vsádzka dokonale roztavená. Hnedé uhlie sa spaľuje v práškových ohniskách pri nižších teplotách, častice popolčeka si zachovávajú tvar uhoľného zrna a dochádza len k zaobleniu častice na povrchu.



Obr. 4: Vznik popolčeka v práškových ohniskách [15]

2.4.2. Získavanie cenosfér z popolčeka

Cenosféry sa z popolčeka získavajú najčastejšie plavením. Tento spôsob sa javí ako najjednoduchší a najvhodnejší. Je to preto, že objemová hmotnosť cenosfér je 2,5 až 3,5 krát nižšia ako objemová hmotnosť vody. Cenoféry preto plávajú na vodnej hladine, odkiaľ sa pozbierajú, vysušia, roztriedia na jednotlivé frakcie a distribuujú. Ďalším spôsobom separácie cenosfér z popolčeka, ktorý obsahuje viac cenosfér, je pomocou cyklónov. Úplné oddelenie cenosfér z popolčeka je možné len plavením. Cenoféry sa sušia priamym plameňom, čím sa odstráni nedopal a zvyšuje sa kvalita cenosfér.

2.4.3. Vlastnosti cenosfér

Veľkosť cenosfér sa najčastejšie pohybuje od 10 do 500 μm a hrúbka steny je 0,2 – 3 μm . Farba cenosfér je od svetlo šedej až po bielu. Ich objemová hmotnosť je 2,5 až 3,5 krát nižšia ako objemová hmotnosť vody a sytná hmotnosť sa pohybuje od 0,37 do 0,4 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a tvrdosť podľa Mohse je 5 – 6.

2.4.4. Využitie cenosfér

Cenosféry majú široké využitie v rôznych priemyselných odvetviach od stavebníctva, cez zbrojársky priemysel až po automobilový priemysel.

2.4.4.1. Keramická výroba

V keramike sa elektrárenské popolčeka a cenoféry najčastejšie používajú pri výrobe tehál, dlaždíc, krytín a žiaruvzdorných izolačných tvaroviek a hmôt. Popolčeka a cenoféry znižujú objemovú hmotnosť keramických výrobkov, zlepšujú trvanlivosť a mrazuvzdornosť výrobkov, pretože výrobky obsahujú účinné mikroskopické póry. Ich použitím je možné znížiť zmrštenie sušením a celkovo urýchliť proces sušenia.

2.4.4.2. Stavebníctvo

Cenosféry v stavebníctve našli svoje uplatnenie najmä pri výrobe mált a omietok. Elektrárenské popolčeka sa používajú v dopravnom staviteľstve na stabilizáciu pôdy, ďalej sa popolčeka používajú ako prímies do betónu a ako jedna zo základných surovín pre výrobu pórobetónu.

2.4.4.3. Automobilový priemysel

V automobilovom priemysle našli cenosféry svoje využitie hlavne pri výrobe rôznych kompozitných materiálov, brzdového obloženia a pneumatík.

2.4.4.4. Zbrojársky priemysel

V zbrojárskom priemysle sa cenosféry používajú pri výrobe trhavín a streliva.

2.4.4.5. Výroba plastov

Cenosféry môžu mať funkciu plniva pri výrobe PVC krytiny, polypropylénu, nylonu a polyetylénu.

2.4.4.6. Iné oblasti

Výroba abrazívnych materiálov a ohňovzdorných tkanín, lopatiek pre lietadlá a lode, výplachových zmesí,

2.4.4.7. Potreby pre rekreáciu

K využitiu cenosfér pri výrobe potrieb pre rekreáciu patrí výroba bowlingových gulí, surfových dosiek, morských plavidiel, golfovej výstroje. [15]

2.4.5. Cenoféry dodávané na český trh a ich vlastnosti

Pretože popolčeky v Českej republike neobsahujú dostatok cenosfér a ich získavanie by bolo neekonomické a neefektívne, dovážajú sa z niektorých európskych štátov. Najvýznamnejšími dovozcami cenosfér do Českej republiky sú ukrajinská firma UNITED MINERALS GROUP (UMG Ukraine) a firma Omya GmbH z rakúskeho Gummernu, ktorá patrí do skupiny Omya AG so sídlom v Oftringene vo Švajčiarsku. Na území Českej republiky pôsobí dcérska spoločnosť Omya CZ s.r.o. so sídlom vo Vápenné v Olomouckom kraji. Skupina je jedným z hlavných producentov minerálnych plnív na základe uhličitanu vápenatého. [10]

Najčistejšie cenoféry pochádzajú z Austrálie, východného Ruska alebo z Ameriky. [11]

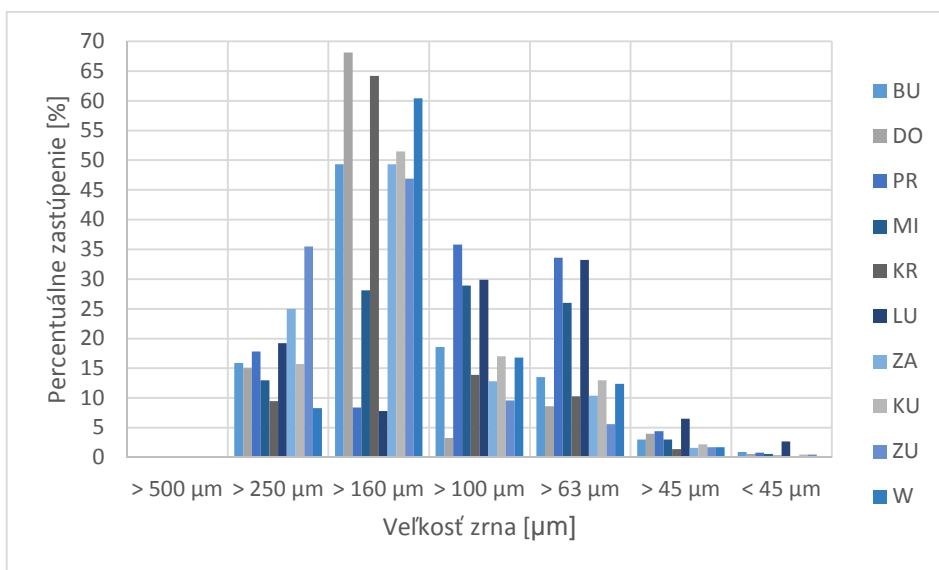
2.4.5.1. Distribúcia veľkosti zrn

Základnou vlastnosťou cenosfér je distribúcia veľkosti zrn. Percentuálne zastúpenie jednotlivých veľkostí zrn cenosfér firmy UMG Ukraine a firmy Omya je uvedené v tabuľkách (Tab. 2 a Tab.3). Pre lepšie vizuálne znázornenie bol pre cenoféry firmy UMG Ukraine zostrojený graf (Graf 1). Z grafu vyplýva, že

najjemnejšiu zrnitosť majú cenoféry typu LU a PR, naopak najhrubšiu zrnitosť majú cenoféry typu ZU.

Tab. 2: Distribúcia veľkosti zŕn cenofér firmy UMG Ukraine [14]

označenie	Distribúcia veľkosti zŕn [%]							priemerná veľkosť zrna [μm]
	> 500 μm	> 250 μm	> 160 μm	> 100 μm	> 63 μm	> 45 μm	< 45 μm	
BU	0	15,9	49,3	18,6	13,5	3	0,9	140,6
DO	0	15	68,1	3,3	8,6	4	0,6	158,5
PR	0	17,8	8,4	35,8	33,6	4,4	0,8	117,2
MI	0	13	28,1	28,9	26	3	0,6	124,7
KR	0	9,5	64,2	13,9	10,3	1,4	0,3	147,8
LU	0	19,2	7,8	29,9	33,2	6,5	2,7	115,4
ZA	0	25	49,3	12,8	10,4	1,6	0,2	156,8
KU	0	15,7	51,5	17	13	2,2	0,5	148
ZU	0	35,5	46,9	9,6	5,6	1,7	0,5	178
W	0	8,3	60,4	16,8	12,4	1,7	0,2	136,7



Graf 1: Zobrazenie distribúcie veľkosti zŕn cenofér firmy UMG Ukraine

Tab. 3: Distribúcia veľkosti zŕn cenofér firmy Omya [10]

Distribúcia veľkosti zŕn [%]							
označenie	> 500 μm	> 300 μm	> 180 μm	> 150 μm	> 106 μm	> 100 μm	< 50 μm
SG (500)	0,0 - 0,5	0,0 - 15,0	-	20,0 - 70,0	45,0 - 75,0	-	2,0 - 10,0
52/7S (355)	0,0 - 0,6	0,0 - 5,0	-	20,0 - 70,0	70,0 - 85,0	-	2,0 - 10,1
PG (355LF)	0,0 - 0,7	0,0 - 3,0	-	40,0 - 70,0	70,0 - 85,0	-	2,0 - 10,2
160	-	0,0	0,0 - 0,5	-	-	20,0 - 60,0	10,0 - 20,0
106	-	-	-	0,0	0,0 - 0,5	-	15,0 - 30,0

2.4.5.2. Fyzikálne vlastnosti

Z fyzikálnych vlastností výrobcovia uvádzajú na svojich webových stránkach farbu, objemovú hmotnosť. Okrem toho firma UMG Ukraine uvádza aj pH, mernú hustotu a vlhkosť, firma Omya zase uvádza stratu žiháním – maximálne 2 % a teplotu tavenia, ktorá je u všetkých uvedených cenosfér 1200 – 1350 °C . Fyzikálne vlastnosti cenofér obidvoch firiem sú zhrnuté v tabuľke(Tab. 4).

Tab. 4: Fyzikálne vlastnosti vybraných druhov cenofér [10], [14]

Fyzikálne vlastnosti						
označenie	dodávateľ	farba	objemová hmotnosť [g·cm ⁻³]	merná hustota [g·cm ⁻³]	pH	vlhkosť [%]
BU	UMG Ukraine	svetlá šedá	0,37 - 0,41	0,65 - 0,75	6,0 - 8,0	< 0,5
DO	UMG Ukraine	šedá	0,38 - 0,42	0,66 - 0,75		
PR	UMG Ukraine	svetlá šedá	0,34 - 0,38	0,6 - 0,65		
MI	UMG Ukraine	šedá	0,34 - 0,38	0,67 - 0,71		
KR	UMG Ukraine	šedá	0,38 - 0,43	0,65 - 0,8		
LU	UMG Ukraine	svetlá šedá	0,35 - 0,39	0,65 - 0,7		
ZA	UMG Ukraine	šedá	0,38 - 0,44	0,65 - 0,8		
KU	UMG Ukraine	šedá	0,37 - 0,42	0,69 - 0,8		
ZU	UMG Ukraine	šedá	0,36 - 0,39	0,62 - 0,7		
W	UMG Ukraine	svetlá šedá	0,38 - 0,42	0,65 - 0,75		
SG (500)	Omya	šedá	0,35 - 0,48			
52/7S (355)	Omya	šedá	0,35 - 0,49			
PG (355LF)	Omya	šedá	0,35 - 0,50			
160	Omya	šedá	0,35 - 0,51			
106	Omya	šedá	0,35 - 0,50			
W	Omega minerals	šedá		0,7 - 0,9	7,0 - 9,9	

2.4.5.3. Chemická analýza

Najdôležitejšou vlastnosťou je chemické zloženie cenofér. Cenoféry sú tvorené hlavne oxidom kremičitým SiO₂ a oxidom hlinitým Al₂O₃. Okrem toho obsahujú ešte ďalšie oxidy ako Fe₂O₃, MgO, CaO, K₂O, Na₂O a TiO₂. Viac ako 50 % tvorí práve SiO₂ a Al₂O₃ tvorí okolo 30 % hmoty cenofér. Podrobná chemická analýza je uvedená v tabuľke(Tab. 5).

Tab. 5: Zastúpenie jednotlivých oxidov vo vybraných druhoch cenosfér [10], [14]

Chemická analýza								
označenie	dodávateľ	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O+Na ₂ O	TiO ₂
BU	UMG Ukraina	52 - 57	29 - 32	3,0 - 5,0	1,2 - 2,3	0,5 - 2,5	3,5 - 5,5	0,9 - 1,1
DO	UMG Ukraina	53 - 57	26 - 29	5,0 - 7,0	1,5 - 3,3	0,5 - 2,1	3,65 - 7,0	0,6 - 1,2
PR	UMG Ukraina	51 - 57	29 - 31	3,0 - 5,0	1,4 - 2,1	0,5 - 1,5	4,5 - 7,2	0,7 - 1,1
MI	UMG Ukraina	53 - 57	28 - 30	4,0 - 5,0	1,5 - 2,3	1,5 - 2,2	3,0 - 5,5	0,7 - 1,1
KR	UMG Ukraina	52 - 57	27 - 31	4,0 - 5,0	1,6 - 2,1	0,5 - 1,0	4,4 - 5,5	0,7 - 1,1
LU	UMG Ukraina	52 - 56	28 - 32	3,0 - 4,0	1,5 - 2,2	0,5 - 1,7	4,6 - 6,5	0,8 - 1,2
ZA	UMG Ukraina	55 - 58	27 - 31	4,0 - 5,0	1,5 - 2,5	1,5 - 2,0	3,2 - 4,8	0,8 - 1,2
KU	UMG Ukraina	53 - 59	23 - 28	4,0 - 6,0	1,5 - 2,3	1,1 - 2,5	3,6 - 5,7	0,8 - 1,2
ZU	UMG Ukraina	58 - 62	23 - 25	4,0 - 5,0	1,5 - 1,9	2,2 - 3,0	3,7 - 5,5	0,8 - 1,1
W	UMG Ukraina	53 - 59	34 - 36	1,0 - 2,0	0,3 - 0,6	1,0 - 1,9	1,3 - 1,7	1,0 - 1,3
Omya		55 - 65	27 - 33	≤ 6	-	-	-	-

V priebehu posledných rokov je snaha o zlepšenie ekologickej situácie v Európe a v celom svete. Jedná sa hlavne o obmedzenie produkcie emisií CO₂ a ďalších škodlivých plynov a ich vypúšťanie do atmosféry. Európska únia a ďalšie inštitúcie a organizácie čoraz viac sprísňujú požiadavky a kritériá na emisie u všetkých výrobných závodov. Nevyhla sa tomu ani keramika a výroba žiaruvzdorných výrobkov. V snahe o zníženie emisií sa začína ustupovať od výroby šamotových výrobkov ľahčených vyháravými a prchavými ľahčivami, akými sú napríklad drevené piliny. Použitie drevených pilín nesie so sebou radu výhod, ale aj nevýhod. Medzi hlavné výhody patrí hlavne nízka cena a dostupnosť ľahčiva. Nevýhodami sú dlhší a zložitejší výrobný proces, ktorý zahŕňa aj mineralizovanie a odležanie drevených pilín, tvarová nepresnosť výrobkov a nutnosť ich úpravy. Pri výpale sa môže tvoriť čierne jadro a v neposlednom rade pri výpale a vyháraví ľahčív vznikajú v pecnom agregáte skleníkové plyny. Použitím nevyháravých ľahčív sa obmedzuje vznik týchto plynov.

Okrem toho ľudstvo produkuje čoraz viac priemyselných odpadov, ktoré sa dlho nevyužívali a hromadili sa na skládkach, ktoré zaberali značnú časť pôdy. Preto sa začalo so skúmaním vlastností týchto odpadov a ich prípadné využitie ako druhotnej suroviny v rôznych priemyselných odvetviach.

Afonin a kol. [19] skúmali použitie materiálov vyrobených z cenosfér a kaolínu ako tepelnú a akustickú izoláciu. Cenoféry boli zastúpené v množstve 0 – 80 %. Autori sledovali vplyv tlaku pri lisovaní na tvarovateľnosť výrobkov, na ich pórovitosť a tepelnú vodivosť. Zistilo sa, že pri lisovacom tlaku 50 MPa a obsahom cenosfér 50 % hmoty, má zmes najnižšiu hodnotu zdanlivej hustoty a najvyššiu hodnotu pórovitosti.

Pravdepodobne to súvisí s najvhodnejšou distribúciou cenosfér v hmote. Pri tlaku vyššom ako 120 MPa je hustota porovnateľná s hustou tvaroviek bez použitia cenosfér. V závere autori zhodnotili, že cenosféry z vysokoteplotných popolčiek sú vhodné na výrobu tepelne izolačných a akustických výrobkov.

Z dôvodu vyššej ceny cenosfér je ako nevyhárajúce ľahčivo v oblasti tepelne izolačných žiaromateriálov často využívaný vermikulit. Suvorov a kol. [18] skúmali použitie vermikulitu ako ľahčiva v tepelne izolačných žiaromateriáloch. Na výrobu vzoriek bol použitý vermikulit, kaolín, elektrofiler a ako plastifikačná prísada bola použitá karboxymetylcelulóza. Suché komponenty boli homogenizované po dobu 24 hodín, vzorky boli vytvorené lisovaním, sušené v normálnych podmienkach a potom dosušené v laboratórnej sušiarňi pri teplote 110 °C do konštantnej hmotnosti. Vzorky boli vypálené na teplotu 800 °C. Vlhkosť vzoriek vytvorených bez použitia plastifikačnej prísady bola 120 %. Spôsobila to veľká nasiakavosť samotného vermikulitu. S použitím plastifikačnej prísady klesla vlhkosť na 38 – 40 %, čo je 1/3 vlhkosti bez použitia plastifikačnej prísady. Takto vytvorené skúšobné telesá dosahovali zdanlivú hustotu 400 – 600 kg·m⁻³, pevnosť v ťahu za ohybu 0,49 – 0,56 N·mm⁻², dodatočné zmrštenie pri teplote 1150 °C 0,6 – 0,8 %, súčiniteľ tepelnej vodivosti pri teplote 350 °C 0,09 – 0,16 W·m⁻¹·K⁻¹, pri teplote 650 °C 0,11 – 0,18 W·m⁻¹·K⁻¹. Tieto materiály je možné používať do teploty 1150 °C.

Výskum smeruje k výrobe izolačných materiálov na základe cenosfér a spojiva, ktorým sú fosforečnany. Grishin a kol. [17] skúmali vplyv týchto spojív na fyzikálne mechanické vlastnosti žiaromateriálov. Boli zvolené dva druhy vytvárania, dusaním a lisovaním. Skúmal sa vplyv teploty a lisovacieho tlaku na vlastnosti vytvorených vzoriek. Bolo zistené, že teplota má na vlastnosti črepu výraznejší vplyv ako lisovací tlak. U vzoriek vytvorených lisovaním nasiakavosť a pórovitosť so stúpajúcou teplotou klesala, naopak pevnosť stúpala. Sledovaním elektrónovým mikroskopom boli pri teplotách 1300 až 1400 °C objavené typické ihličkovité kryštály mullitu. Predpokladá sa, že vznikajúci mullit môže ovplyvňovať pevnosť vzoriek. Vlastnosti vzoriek vytvorených dusaním sa líšili od tých, ktoré boli vytvorené lisovaním. Pri vyšších teplotách opäť vznikal mullit a takto pripravené vzorky mali lepšie tepelne izolačné vlastnosti.

Na území Českej republiky sa použitím cenosfér pri výrobe tepelne izolačných žiaromateriálov zaoberajú hlavne dve firmy: SEEIF Ceramic, a.s. a P-D Refractories

CZ a.s. Kolář a kol. [11] porovnávali tepelnoizolačné výrobky zhotovené vytváraním z plastického cesta, kde sa ako ľahčivo použili drevené piliny a výrobky zhotovené lisovaním zo suchej zmesi, kde boli ako ľahčivo použité mikrosféry. Výskum ukázal, že výrobky ľahčené pilinami mali pri rovnakej hodnote objemovej hmotnosti horšie tepelnoizolačné vlastnosti. Rozdiely v technológií výroby sa prejavili hlavne na pevnosti v tlaku, odolnosti proti abrázií a odolnosti proti náhlym zmenám teploty. Výrobky pripravené lisovaním zo suchej zmesi, ktoré boli ľahčené mikrosférami, vykazovali vyššie pevnosti v tlaku a s tým súvisiacu vyššiu odolnosť proti abrázií. Tieto výrobky však nie sú veľmi odolné voči náhlym zmenám teploty. Autori sa domnievajú, že zvýšená odolnosť voči náhlym zmenám teploty u výrobkov pripravených z plastického cesta s obsahom pilín je zapríčinená otvorenou pórovou štruktúrou, ktorá vznikla vyhorením pilín.

Nevřivová a Kovář [12] skúšali nahradiť časť cenosfér ďalšími odpadnými látkami z tepelných elektrární. Ako ľahčivá boli použité šamotové ostrivo, keramzit, struska z tepelných elektrární (škvára) a popolček. Jednou zo sledovaných vlastností bolo zmrštenie pálením. Ako najnižšie hodnoty dĺžkových zmien pálením vykazovali vzorky s obsahom šamotového ľahčiva, cenosfér a strusky. Najvyššie hodnoty dĺžkových zmien pálením dosahovali vzorky s obsahom keramzitu a popolčeka. S náhradou cenosfér došlo aj k zvýšeniu súčiniteľa tepelnej vodivosti. Najvyššie hodnoty súčiniteľa tepelnej vodivosti mali vzorky s popolčekom a najnižšie hodnoty súčiniteľa tepelnej vodivosti mali vzorky ľahčené struskou a keramzitom. Všetky vzorky boli vypaľované na tri rôzne teploty – 1050 °C, 1100 °C a 1250 °C. Pri výpale na 1050 °C dosahovali vzorky najnižších hodnôt objemovej hmotnosti, dĺžkových zmien pálením a súčiniteľa tepelnej vodivosti. Okrem toho je výpal na nižšiu teplotu kratší a teda aj ekonomicky výhodnejší. Použitím strusky a popolčeka sa dá dosiahnuť objemová hmotnosť do 900 kg·m⁻³ a klasifikačná teplota 1150 °C. Použitie strusky je výhodnejšie, pretože u popolčeka dochádza k väčšiemu zmršteniu.

Cenosféry nachádzajú svoje uplatnenie aj v netvarových izolačných žiaruvzdorných materiáloch. Strouhal a kol. [13] vo svojej práci popisujú „novú generáciu izolačných žiarobetónov“, ktorých ostrivom sú cenosféry. Použitím cenosfér sa dá dosiahnuť zníženie objemovej hmotnosti, s tým súvisiace zvýšenie tepelnoizolačných schopností. Ďalšou výhodou oproti tradičným žiarobetónom je zvýšenie teploty použitia a zvýšenie pevnosti v tlaku, tak že je možné použiť tieto žiarobetóny ako

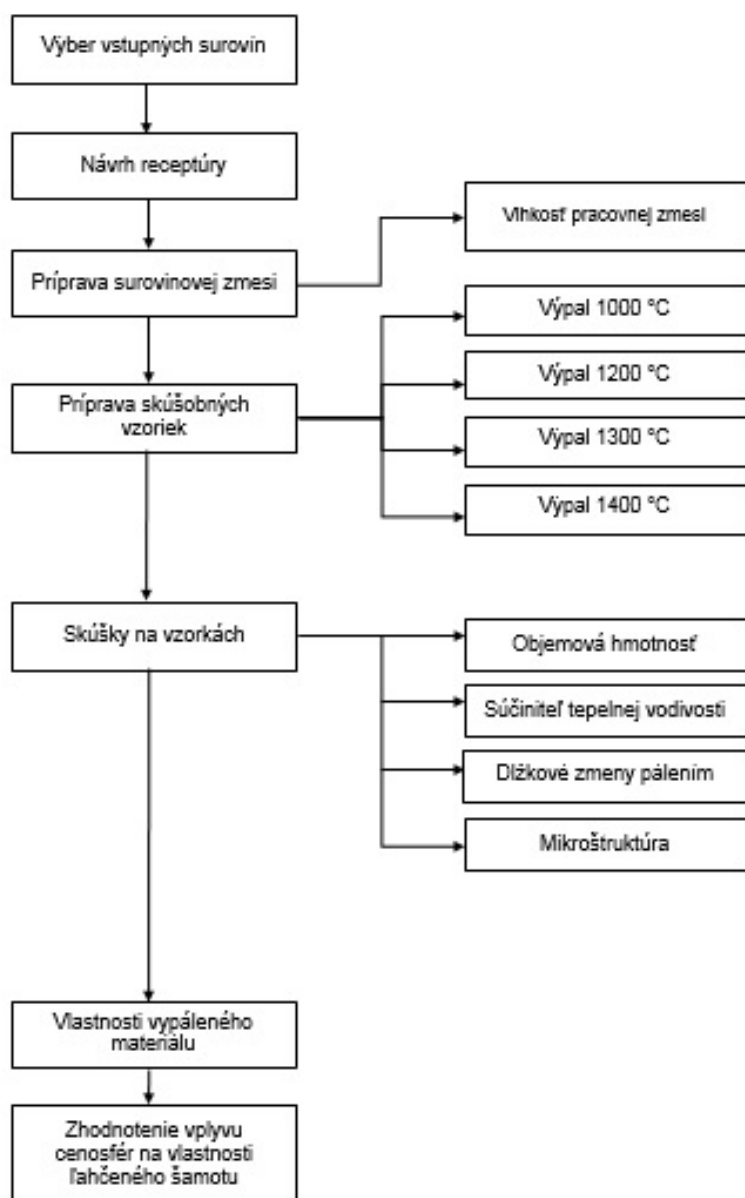
konštrukčné izolačné žiarobetóny. „Nová generácia izolačných žiarobetónov“ sa oproti tým klasickým líši hlavne v zložení matrixu, ktorý tvorí nielen hlinitanový cement, ale aj mikroprísady, akými sú napríklad mikrosilika a jemne mleté suroviny na báze silimanitu. Vďaka optimalizovanému zloženiu matrixu a nižšej nasiakavosti plnív dochádza tiež k zníženiu množstva zámesovej vody a teda aj k zníženiu nárokov na sušenie.

Z vyššie uvedených informácií vyplýva, že cenoféry sú vhodným ľahčivom v oblasti izolačných žiaromateriálov. Ich hlavnou nevýhodou voči ostatným doteraz používaným ľahčivám je hlavne cena. Výhodná je aj ich kombinácia s doteraz používanými ľahčivami.

3. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Cieľom experimentálnej časti práce je posúdenie vplyvu vybraných druhov cenosfér na vlastnosti za sucha lisovaného šamotu, s dôrazom na objemovú hmotnosť, súčiniteľ tepelnej vodivosti, dĺžkové zmeny pálením, klasifikačnú teplotu a mikroštruktúru za sucha lisovaných izolačných šamotových výrobkov.

Základom bol návrh surovinovej zmesi, ktorá obsahovala íl B1 a rôzne druhy cenosfér od ukrajinskej firmy UMG Ukraine. Skúšobné telesá boli vytvárané lisovaním zo suchej zmesi, vysušené v laboratórnej sušiarňi pri 110 °C do konštantnej hmotnosti a vypálené na rôzne teploty výpalu. Na vypálených vzorkách sa stanovila objemová hmotnosť, súčiniteľ tepelnej vodivosti, zmrštenie pálením a sledovala sa mikroštruktúra.



Obr. 5: Metodika práce

3.1. Výber vstupných surovín

3.1.1. Íl B1

Ako spojivo bol použitý íl B1. Íl B1 je žiaruvzdorný väzný íl pochádzajúci z chebskej oblasti z ložiska Nová Ves II a je typickým zástupcom vonšovskej vrstvy, vyznačuje sa dobrou slínavosťou, väznosťou a pevným hutným črepom po výpale. Jeho zloženie tvoria minerály: kaolinit pM(55 %), illit - hydromuskovit(25 %), illit - montmorillonit(3 %) a voľný kremeň(5 %). Používa sa ako plastická zložka žiaruvzdorných hmôt, elektroporcelánu, technickej keramiky, dlaždicových a kameninových hmôt. Typické zloženie a vlastnosti ílu B1 sú uvedené v tabuľke(Tab. 6).

Tab. 6: Chemické zloženie a niektoré vlastnosti ílu B1

Obsah zložky [hm. %]	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	(K, Na) ₂ O
	48,46	33,69	2,52	0,86	0,35	0,35	2,00
SŽ [hm. %]	11,5						
Žiaruvzdornosť [°C]	1720						
Zvyšok na site 0,09 mm [%]	0,6						
Pevnosť za ohybu po vysušení [MPa]	3,0						
Nasiakavosť črepu po výpale na 1250 °C [%]	0,4						
Zmrštenie po výpale na 1250 °C [%]	12,6						
Teplota zlinutia [°C]	1080						

3.1.2. Cenoféry

V experimentálnej časti boli použité cenoféry firmy UMG Ukraine – typy W, ZAP, BU a KR a cenoféry firmy Omya – typ Omega SG. Ich vlastnosti boli podrobne popísané v kapitole 2.4.5. Cenoféry dodávané na český trh a ich vlastnosti. Distribúcia veľkosti zŕn pre cenoféry firmy UMG Ukraine je uvedená v tab. 2 a pre cenoféry firmy Omya v tab. 3. Fyzikálne vlastnosti sú uvedené v tab. 4 a chemická analýza cenofér je uvedená v tab. 5.

3.2. Návrh receptúry

Surovinová zmes sa skladala z 30 hm. % ílu a 70 hm. % cenofér. Skúšobné telesá boli vyrobené zo suchej zmesi, ktorej vlhkosť bola 12 %.

3.3. Príprava surovinovej zmesi

Na začiatku sa navážili jednotlivé suché zložky surovinovej zmesi. Navážený íl a cenoféry boli homogenizované po dobu 24 hodín v rotačnom homogenizátore.

Po 24 hodinách bola zhomogenizovaná zmes ovlhčená 12 hm. % vody v planétovom miešadle a zo vzniknutého granulátu boli vyrobené skúšobné vzorky

3.4. Príprava skúšobných vzoriek

Vzorky boli vyrobené lisovaním zo suchej zmesi. Ich rozmery boli približne 72x72 mm a výška vylisovaných telies sa pohybovala od 25 do 30 mm. Lisovací tlak bol 6 MPa s výdržou 10 sekúnd na maximálnom tlaku. Celkovo bolo vyrobených 6 vzoriek.

Vzorky boli vysušené v laboratórnej sušiarni pri teplote 110 °C do konštantnej hmotnosti. Následne boli zmerané a zvážené a bola určená vlhkosť. Po vysušení boli vzorky vypálené v elektrickej laboratórnej peci na 4 rôzne teploty výpalu: 1000 °C, 1200 °C, 1300 °C a 1400 °C. Režim výpalu bol nasledovný: nárast teploty 4 °C/min do teploty výpalu, nasledovala 4 hodinová výdrž na teplote výpalu a nakoniec prebehlo samovoľné chladenie vzoriek. Na vypálených vzorkách bola stanovená objemová hmotnosť, súčiniteľ tepelnej vodivosti, dĺžkové zmeny pálením, klasifikačná teplota a mikroštruktúra.

3.5. Skúšky na vzorkách

Vypálené skúšobné vzorky boli podrobené nasledujúcim skúškam:

3.5.1. Objemová hmotnosť

Vzhľadom k tomu, že vzorky boli dostatočne veľké a pravidelného tvaru, hodnotu objemovej hmotnosti bolo možné získať vážením vzoriek a meraním rozmerov pomocou posuvného meradla. Objemová hmotnosť bola vypočítaná podľa vzorca:

$$\rho_H = \frac{m}{V} \quad [kg \cdot m^{-3}]$$

3.5.2. Súčiniteľ tepelnej vodivosti

Na určenie súčiniteľa tepelnej vodivosti bola použitá metóda horúceho drôtu. Výsledkom skúšky je priamo hodnota súčiniteľa tepelnej vodivosti. Na každej vzorke prebehli tri merania súčiniteľa tepelnej vodivosti a výsledná hodnota sa určila ako priemer troch meraní.

3.5.3. Dĺžkové zmeny pálením

Dĺžkové zmeny pálením boli zistené z najdlhších rozmerov vysušených a vypálených vzoriek. Pomocou posuvného meradla sa zmeral najdlhší rozmer

vzorky po vysušení. Ten istý rozmer vzorky bol zmeraný po výpale. hodnota dĺžkovej zmeny pálením bola vypočítaná pomocou vzorca:

$$DP = \frac{l_p - l_s}{l_s} \cdot 100 \quad [\%]$$

3.5.4. Mikroštruktúra

Mikroštruktúra skúšobných telies bola pozorovaná optickým mikroskopom a elektrónovým mikroskopom TESCAN MIRA3 XMU.

3.6. Vyhodnotenie výsledkov

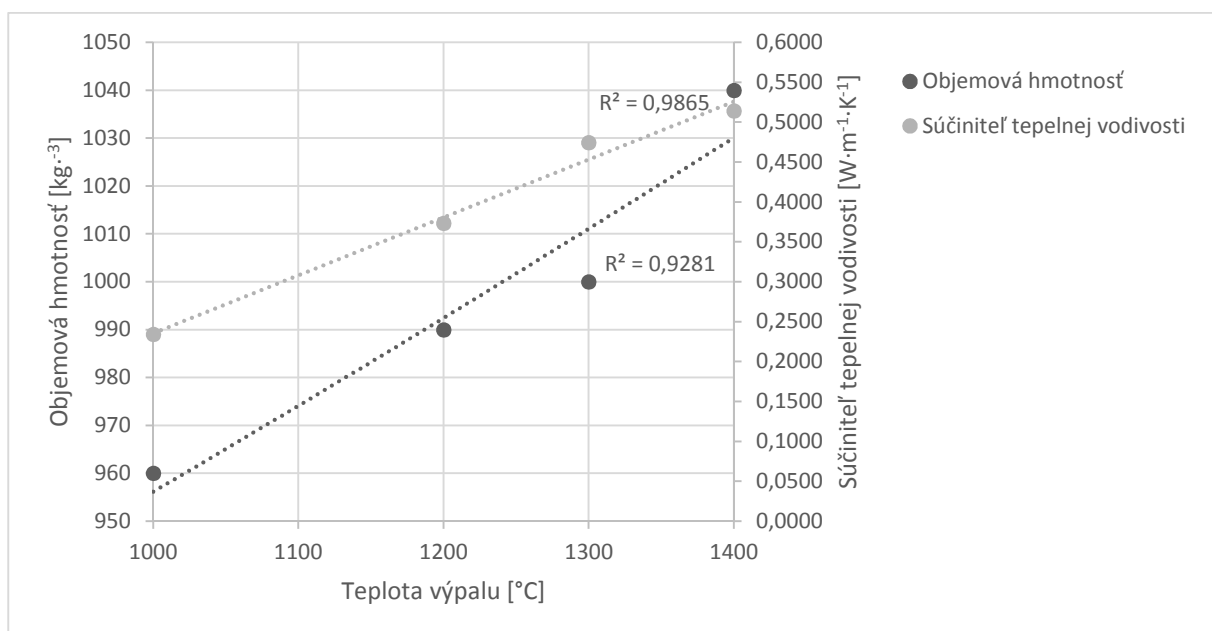
V prvej časti boli skúškam podrobené vzorky obsahujúce cenoféry typu „KR“ firmy UMG Ukraine. V druhej časti boli tieto vlastnosti porovnané s ostatnými typmi cenofér. Vlastnosti týchto cenofér boli posudzované už skôr a výsledky boli publikované na konferencií Suroviny 2015. [16]



Obr. 6: Skúšobné vzorky s použitím cenofér typu KR (UMG Ukraine) vypálené na rôzne teploty: KR2 – 1000 °C, KR3 – 1200 °C, KR5 – 1300 °C, KR4 – 1400 °C

Tab. 7: Vyhodnotenie skúšok na vzorkách obsahujúcich cenoféry typu KR (UMG Ukraine)

	KR	KR1	KR2	KR3	KR5	KR4
w [%]	13,08	14,36	13,71	13,45	13,02	12,63
OH _{vysušené} [kg·m ⁻³]	895	890	890	890	915	890
Teplota výpalu [°C]	-	-	1000	1200	1300	1400
OH _{vypálené} [kg·m ⁻³]	-	-	960	990	1000	1040
DS	-1,21	-2,06	-1,67	-1,24	-1,84	-2,01
DP	-	-	-3,31	-4,56	-3,57	-5,70
DC	-	-	-4,92	-5,98	-5,35	-7,60
λ [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	-	-	0,2432	0,3733	0,4743	0,5142



Graf 2: Závislosť súčiniteľa tepelnej vodivosti a objemovej hmotnosti na teplote výpalu vzoriek s cenosférami KR (UMG Ukraine)



Obr. 7: Vzorky po výpale na 1000 °C



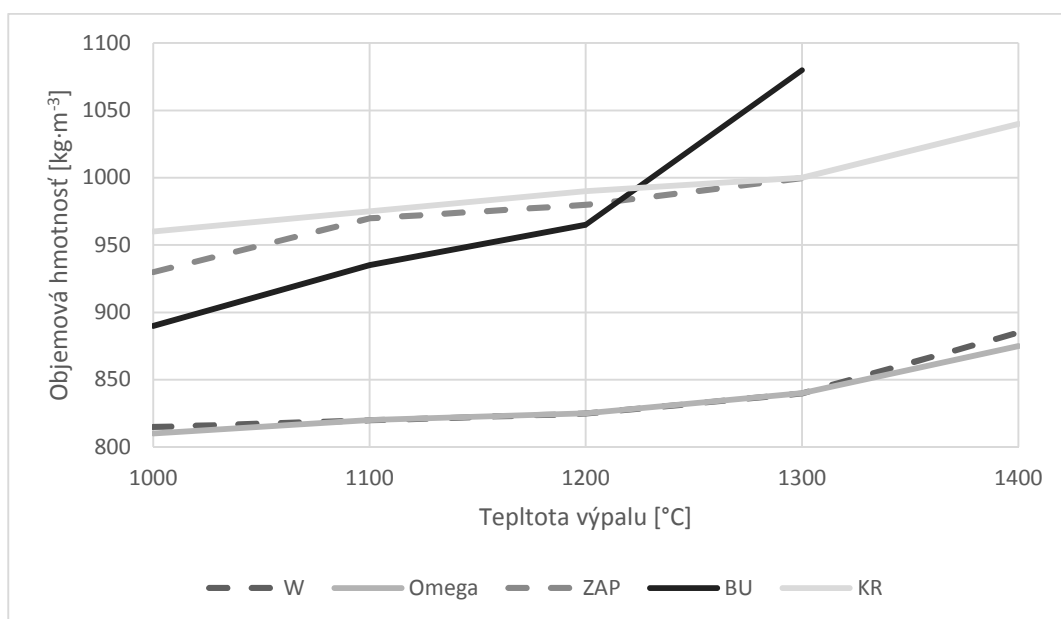
Obr. 8: Vzorky po výpale na 1300 °C

Tab. 8: Dĺžkové zmeny pálením vzoriek s použitím rôznych druhov cenosfér

vzorka	DP [%]				
	1000 °C	1100 °C	1200 °C	1300 °C	1400 °C
W	-0,7	-1,2	-1,3	-1,9	-3,6
Omega	-0,6	-1,1	-1,2	-1,7	-3,2
ZAP	-2,9	-4,5	-4,9	-5,5	-
BU	-2,4	-	-4,0	-4,9	-8,5
KR	-3,3	-	-4,6	-3,6	-5,7

Tab. 9: Objemová hmotnosť vzoriek s použitím rôznych druhov cenosfér

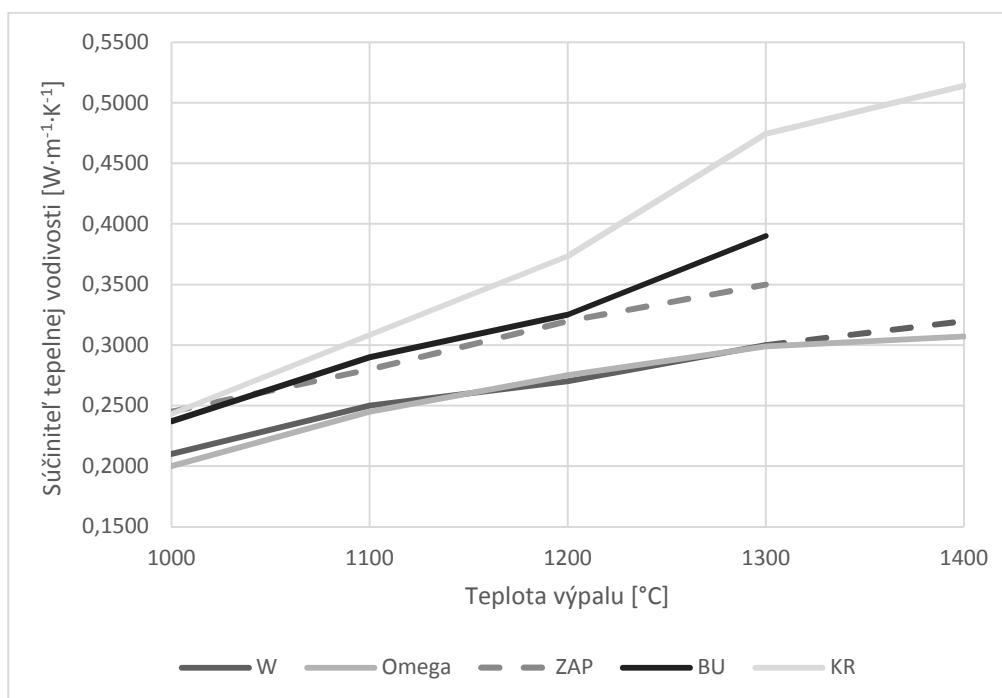
vzorka	OH [kg·m ⁻³]				
	1000 °C	1100 °C	1200 °C	1300 °C	1400 °C
W	815	820	825	840	885
Omega	810	820	825	840	875
ZAP	930	970	980	1000	-
BU	890	935	965	1080	-
KR	960	-	990	1000	1040



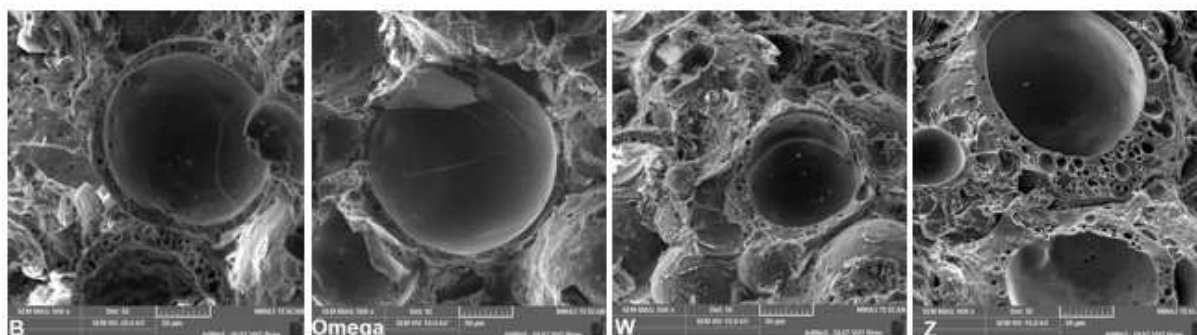
Graf 3: Závislosť objemovej hmotnosti na teplote výpalu vzoriek s použitím rôznych druhov cenosfér

Tab. 10: Súčiniteľ tepelnej vodivosti vzoriek s použitím rôznych druhov cenosfér

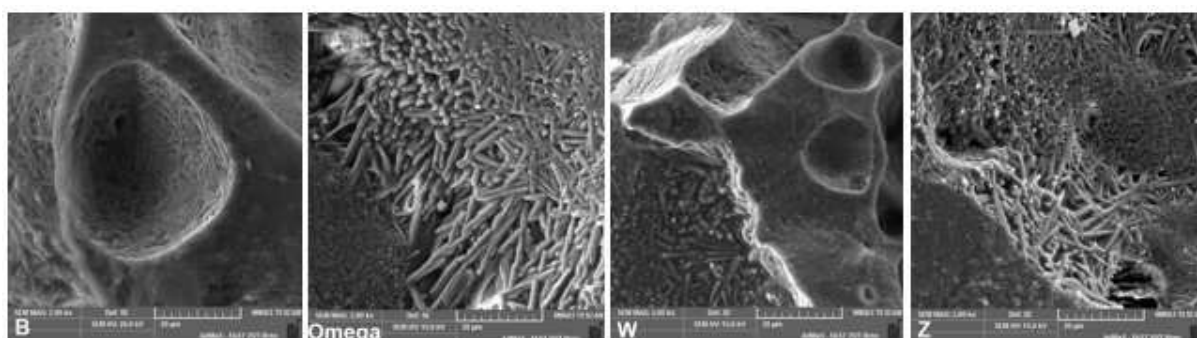
vzorka	λ [W·m ⁻¹ K ⁻¹]				
	1000 °C	1100 °C	1200 °C	1300 °C	1400 °C
W	0,2100	0,2500	0,2700	0,3000	0,3200
Omega	0,2000	0,2450	0,2750	0,2990	0,3070
ZAP	0,2450	0,2800	0,3200	0,3500	-
BU	0,2370	0,2900	0,3250	0,3900	-
KR	0,2430	-	0,3733	0,4743	0,5142



Graf 4: Závislosť súčiniteľa tepelnej vodivosti na teplote výpalu vzoriek s použitím rôznych druhov cenosfér



Obr. 9: Vzorky vypálené na 1000 °C pod elektrónovým mikroskopom, 500 násobné zväčšenie



Obr. 10: Vzorky vypálené na 1300 °C (Z, B) a na 1400 °C (W, Omega) pod elektrónovým mikroskopom, 2000 násobné zväčšenie

3.7. Diskusia výsledkov

Z hľadiska objemovej hmotnosti platí, že so zvyšujúcou sa teplotou výpalu rastie hodnota objemovej hmotnosti. Najnižšie hodnoty objemovej hmotnosti dosahovali vzorky s cenosférami typu Omega (Omya) a cenosféry typu W (UMG Ukraine). Naopak najvyššie hodnoty objemovej hmotnosti dosahovali vzorky s cenosférami typu ZAP a KR (oboje UMG Ukraine), pričom rozdiel medzi najnižšou a najvyššou hodnotou objemovej hmotnosti vzoriek vypálených na 1000 °C bol $150 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a u vzoriek vypálených na 1400 °C bol tento rozdiel $165 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Z hľadiska dĺžkových zmien pálením to bolo podobné. Najnižšie hodnoty dĺžkových zmien pálením dosahovali vzorky s cenosférami typu Omega a W. Najvyššie hodnoty dĺžkových zmien pálením boli zistené u vzoriek s cenosférami typu ZAP a KR, pričom rozdiel medzi najnižšou a najvyššou hodnotou dĺžkovej zmeny pálením u vzoriek vypálených na 1000 °C bol 2,7 % a u vzoriek vypálených na 1400 °C to bolo 2,1 %. Výpalom dochádzalo k zmršteniu vzoriek.

Experimentom sa potvrdila aj závislosť súčiniteľa tepelnej vodivosti λ na objemovej hmotnosti. S rastúcou objemovou hmotnosťou rastie aj hodnota súčiniteľa tepelnej vodivosti. Aj v tomto prípade vychádzajú najnižšie hodnoty súčiniteľa tepelnej vodivosti práve u vzoriek s cenosférami typu Omega a najvyššie hodnoty u vzoriek s cenosférami typu KR. Rozdiel medzi najvyššou a najnižšou hodnotou súčiniteľa tepelnej vodivosti vzoriek vypálených na 1000 °C bol $0,0433 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, čo nie je až tak zásadný rozdiel. No u vzoriek vypálených na 1400 °C bol tento rozdiel oveľa významnejší, a to až $0,2072 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Z pozorovania na elektrónovom mikroskope je u vzoriek vypálených na 1000 °C možné sledovať jednotlivé zrná cenosfér, pričom je zreteľne viditeľná hrúbka ich stien. U cenosfér typu BU a Omega je možné sledovať popraskanie zrna. U vzoriek vypálených na 1300 °C a 1400 °C je možné sledovať mikroskopické póry, ktoré ostali po mikrosférach a typické kryštálíky mullitu, ktorý vzniká pri teplote okolo 1300 °C.

Z experimentu vyplýva, že najnižšie hodnoty objemovej hmotnosti, dĺžkovej zmeny pálením a súčiniteľa tepelnej vodivosti dosahovali cenosféry typu Omega, ktoré vyrába firma Omya. Podobnými vlastnosťami ako cenosféry Omega disponujú cenosféry typu W ukrajinskej firmy UMG Ukraine. Je to spôsobené podobným chemickým zložením cenosfér, najmä zvýšeným obsahom Al_2O_3 a zníženým

obsahom alkálií a iných znečisťujúcich oxidov, ktoré znižujú žiaruvzdornosť materiálu. Cenoféry sú vďaka tomu viac odolné voči vysokým teplotám, nedochádza k tvorbe veľkého množstva sklovitej fáze, ktorá je zodpovedná za zvýšenie objemovej hmotnosti a zvýšeniu dĺžkových zmien pálením. Ostatné druhy cenofér firmy UMG Ukraine dosahovali vyšších hodnôt objemovej hmotnosti, dĺžkovej zmeny pálením a súčiniteľa tepelnej vodivosti, čo je opäť zapríčinené ich chemickým zložením. Tieto cenoféry obsahujú menej Al_2O_3 ako cenoféry typu W a minimálne dvojnásobne viac alkálií a znečisťujúcich oxidov, ktoré pôsobia ako tavidlá. To výrazne znižuje ich teplotu použiteľnosti a zvyšuje dĺžkové zmeny pálením, s čím súvisia aj vyššie hodnoty objemovej hmotnosti oproti cenoféram typu Omega a W.

Chemické zloženie cenofér sa odzrkadľuje aj na farbe vypálených skúšobných telies. Dobre viditeľné je to u vzoriek vypálených na 1300 °C. Vzorky obsahujúce cenoféry typu W a Omega majú svetlobéžovú farbu, je to zapríčinené vyšším obsahom Al_2O_3 a nižším obsahom Fe_2O_3 , rôzne odtiene oranžovo hnedej a hnedastej farby ostatných vzoriek sú zapríčinené vyšším obsahom Fe_2O_3 .

4. ZÁVER

V snahe o zvýšenie kvality životného prostredia a čo najväčšieho zníženia emisií CO₂ nachádzajú svoje využitie aj odpady, z ktorých sa stávajú druhotné suroviny. Takýmto odpadom sú aj cenoféry, ktoré sú súčasťou popolčiekov vznikajúcich vysokoteplotným spaľovaním uhlia v tepelných elektrárňach. Cenoféry sú duté sférické častice veľkosti 10 – 500 μm a hrúbkou steny 0,2 – 3 μm. Sú založené na systéme SiO₂ – Al₂O₃. Cenoféry našli svoje využitie v rôznych priemyselných odvetviach od výroby plastov, cez zbrojársky priemysel až po keramiku. V keramike sa cenoféry používajú najčastejšie ako ľahčivo do tepelnoizolačných výrobkov. V teoretickej časti boli uvedené teoretické poznatky o šamote a o cenoférach. Bol spracovaný prehľad cenofér dovážaných na tuzemský trh. Medzi najdôležitejšie vlastnosti cenofér patrí distribúcia veľkosti zŕn, fyzikálna vlastnosti, z ktorých najvýznamnejšie sú objemová hmotnosť a merná hustota. Najväčší vplyv na výrobky vyrobené s použitím cenofér má chemické zloženie cenofér, ktoré sa najviac líši v obsahu SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ a alkálií. Cenoféry v keramickom črepe výrazne znižujú hodnoty objemovej hmotnosti a súčiniteľa tepelnej vodivosti, preto sa používajú pri výrobe izolačných šamotových tvarových a netvarových výrobkov. Ďalšou výhodou cenofér je, že znižujú dĺžkové zmeny pálením, čím zaisťujú rozmerovú presnosť výrobkov. Najčastejším spôsobom vytvárania výrobkov zo zmesi obsahujúcej cenoféry je lisovanie z polosuhej zmesi. Zmes obsahuje malé množstvo vody, čím sa znižujú nároky na sušenie a zaisťuje sa väčšia rozmerová presnosť ako pri výrobe z plastického cesta.

V praktickej časti boli odskúšané niektoré druhy vybraných cenofér firmy UMG Ukraine a Omya. Bolo overené tvrdenie, že s rastúcou teplotou výpalu rastie aj hodnota objemovej hmotnosti a s rastúcou hodnotou objemovej hmotnosti rastie aj hodnota súčiniteľa tepelnej vodivosti. Ďalej bolo potvrdené, že chemické zloženie cenofér má významný vplyv na skúmané vlastnosti, hlavne na objemovú hmotnosť a dĺžkové zmeny pálením. Cenoféry obsahujúce viac alkálií na úkor SiO₂ a Al₂O₃ dosahovali vyšších hodnôt objemovej hmotnosti, dĺžkových zmien pálením aj súčiniteľa tepelnej vodivosti. Bolo to zapríčinené tým, že alkálie pôsobili ako tavivo a v črepe vznikalo viac sklovitej fázy. Cenoféry, ktoré mali podobné chemické zloženie a boli od dvoch rôznych firiem, disponovali podobnými vlastnosťami. Chemické zloženie cenofér sa odzrkadľuje aj na farbe vypálených vzoriek.

cenosféry obsahujúce viac Fe_2O_3 mali oranžovo-hnedú až hnedastú farbu a cenosféry obsahujúce viac Al_2O_3 mali svetlobéžovú farbu. Pozorovaním vzoriek vypálených na teplotu 1300 a 1400 °C elektrónovým mikroskopom boli jasne viditeľné typické ihličkovité kryštály mullitu.

ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] ČSN EN ISO 18001 – 1 Klasifikace žárovzdorných tvarových výrobků hutných - Část 1: Hlinitokřemičité výrobky
- [2] ČSN EN ISO 18001 – 2 Klasifikace žárovzdorných tvarových výrobků hutných - Část 2: Zásadité výrobky obsahující méně než 7 % zbytkového uhlíku
- [3] ČSN EN ISO 18001 – 3 Klasifikace žárovzdorných tvarových výrobků hutných - Část 3: Zásadité výrobky obsahující 7 % až 50 % zbytkového uhlí
- [4] ČSN EN ISO 18001 – 4 Klasifikace žárovzdorných tvarových výrobků hutných - Část 4: Speciální výrobky
- [5] ČSN EN 1402 – 1 (72 6001): Žárovzdorné výrobky netvarové – Část 1: Úvodní ustanovení a definice
- [6] STAROŇ, J., TOMŠŮ, F. 1992. *Žiarovzdorné materiály, výroba, vlastnosti a použitie*. Alfa, Bratislava 1992
- [7] NEVŘIVOVÁ, L. *Speciální keramika*. MODUL BJ_14 M04. Žárovzdorné materiály. Studijní opory pro studijní programy s kombinovanou formou studia. Brno 2006
- [8] HANYKÝŘ, V., Kutzendörfer J. *Technologie keramiky*. Silikátový svaz, Praha 2008
- [9] TOMŠŮ, F., Palčo, Š. *Žárovzdorné materiály IV*. Netvarové žárovzdorné materiály. ČSVTS – Silikátová společnost České republiky. Praha 2009
- [10] Omya [online]. [Cit. 2016-05-08]. Dostupné z: <http://www.omya.com/cz-cz>
- [11] KOVÁŘ, P., Lang, K., Nevřivová, L. *Tepelně izolační žáromateriály – výroba, vlastnosti a použití*. In: Zborník referátov. Žiaromateriály, pece a tepelné izolácie 2006. Štrbské Pleso: Technická univerzita v Košiciach, 2006. s. 147-152. ISBN: 80-8073-511-5.
- [12] NEVŘIVOVÁ, L., Kovář, P. *Odpadní suroviny v tepelně izolačních žáromateriálech*. In: Sborník konference. Žárovzdorné materiály 2006. Praha: 2006, s. 73-76. ISBN: 80-02-01846-X.
- [13] STROUHAL, T., Kovář, P., Sokolář, R. Nová generace izolačních žárobetonů. In: Sborník konference. Žárovzdorné materiály 2006. 1. Praha: Silikátová společnost České republiky, 2006. s. 56-64. ISBN: 80-02-01846-X.
- [14] UMG Ukraine [online]. [Cit. 2016-05-08]. Dostupné z: <http://www.umgukraine.com/>

- [15] FEČKO, P., Kušnierová, M., Lyčková, B., Čablík, V., Farkašová, A. *Popílký*. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava. Ostrava 2003
- [16] SOKOLÁŘ, R., Keršner, Š. *Vliv použitých cenosfér na vlastnosti tepelně izolačních žáromateriálů*. In: Suroviny 2015: Praha, 2015.
- [17] GRISHIN, N., Belogurova, O, Belyaevskii, A., Osipov, Yu., Kalinnikov, V. *Refractories and Industrial Ceramics: High-temperature heat-insulating materials based on hollow aluminosilicate microspheres from the ash dump of the apatity thermal power plant* [online]. 2000 [Cit. 2016-05-20]. Dostupné z:
<http://link.springer.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/article/10.1007/BF02693735>
- [18] SUVOROV, S., Skurikhin, V. *Refractory and Industrial Ceramics: High Temperature Heat-Insulating Materials Based on Vermiculite* [online]. 2002 [Cit. 2016 – 05 - 20]. Dostupné z:
<http://link.springer.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/article/10.1023/A%3A1023449128786>
- [19] AFONIN, A.G., Kondratyuk, A.A., Akulov, A.P. *Proceedings of the 8th International Scientific and Practical Conference of Students, Post-graduates and YoungScientist Modern Technique and Technologies: Investigation of percolation properties of heat and sound insulating composites having cellular texture on the base of aluminosilicate microspheres and kaolin clay* [online]. 2002 [Cit. 2016 – 05 – 20]. Dostupné z:
<http://ieeexplore.ieee.org.ezproxy.lib.vutbr.cz/xpl/articleDetails.jsp?arnumber=121376>

ZOZNAM OBRÁZKOV, GRAFOV A TABULIEK

Obrázok 1: Fázový diagram $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	14
Obrázok 2: Schéma výroby šamotu	17
Obrázok 3: Charakteristický röntgenogram šamotu	19
Obrázok 4: Vznik popolčeka v práškových ohniskách	25
Obrázok 5: Metodika práce	34
Obrázok 6: Skúšobné vzorky s použitím cenosfér typu KR (UMG Ukraine) vypálené na rôzne teploty: KR2 – 1000 °C, KR3 – 1200 °C, KR5 – 1300 °C, KR4 – 1400 °C	37
Obrázok 7: Vzorky po výpale na 1000 °C	38
Obrázok 8: Vzorky po výpale na 1300 °C	38
Obrázok 9: Vzorky vypálené na 1000 °C pod elektrónovým mikroskopom, 500 násobné zväčšenie	40
Obrázok 10: Vzorky vypálené na 1300 °C(Z, B) a na 1400 °C(W, Omega) pod elektrónovým mikroskopom, 2000 násobné zväčšenie	40
Graf 1: Tobrazenie distribúcie veľkosti zŕn cenosfér firmy UMG Ukraine	28
Graf 2: Závislosť súčiniteľa tepelnej vodivosti a objemovej hmotnosti na teplote výpalu vzoriek s cenosférami KR (UMG Ukraine)	38
Graf 3: Závislosť objemovej hmotnosti na teplote výpalu vzoriek s použitím rôznych druhov cenosfér	39
Graf 4: Závislosť súčiniteľa tepelnej vodivosti na teplote výpalu vzoriek s použitím rôznych druhov cenosfér	40
Tabuľka 1: Porovnanie vlastností rôznych druhov šamotu	19
Tabuľka 2: Distribúcia veľkosti zŕn cenosfér firmy UMG Ukraine	28
Tabuľka 3: Distribúcia veľkosti zŕn cenosfér firmy Omya	28
Tabuľka 4: Fyzikálne vlastnosti vybraných druhov cenosfér	29
Tabuľka 5: Zastúpenie jednotlivých oxidov vo vybraných druhoch cenosfér	30
Tabuľka 6: Chemické zloženie a niektoré vlastnosti ílu B1	35

Tabuľka 7: Vyhodnotenie skúšok na vzorkách obsahujúcich cenosféry typu KR (UMG Ukraine)	37
Tabuľka 8: Dĺžkové zmeny pálením vzoriek s použitím rôznych druhov cenosfér	38
Tabuľka 9: Objemová hmotnosť vzoriek s použitím rôznych druhov cenosfér	39
Tabuľka 10: Súčiniteľ tepelnej vodivosti vzoriek s použitím rôznych druhov cenosfér	39

ZOZNAM SKRATIEK A SYMBOLOV

DC	dĺžková zmena celková
DP	dĺžková zmena pálením
DS	dĺžková zmena sušením
λ	súčiniteľ tepelnej vodivosti
l_p	dĺžka najdlhšej strany vypálenej vzorky
l_s	dĺžka najdlhšej strany vysušenej vzorky
m	hmotnosť vypálených vzoriek
OH	objemová hmotnosť
SŽ	strata žíhaním
V	objem vypálených vzoriek
w	vlhkosť